



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

OHEBNÉ KERAMICKÉ FÓLIE Z OXIDU ZIRKONIČITÉHO

FLEXIBLE CERAMIC SHEETS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Hliničan

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Přemysl Šťastný, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Jan Hliničan**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Přemysl Šťastný, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Ohebné keramické fólie z oxidu zirkoničitého

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se bude zabývat přípravou tenkých a vysoce ohebných keramických fólií z oxidu zirkoničitého pomocí nové metody "tape casting" s gelující vodnou suspenzí obsahující nanometrové keramické částice. Úkolem studenta bude vyvinout metodu pro přípravu velmi tenkých keramických fólií s tloušťkou pod 100 mikrometrů s vysokou pevností výsledného produktu. Součástí práce bude i zhodnocení mechanických vlastností připravených fólií.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je připravit keramické fólie z oxidu zirkoničitého s tloušťkou v rozsahu 80 – 200 mikrometrů a vyhodnotit výslednou kvalitu připravených fólií.

Seznam doporučené literatury:

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing. Boca Rayton: CRC Press, 2007. ISBN 9781315276045.

MISTLER, R. E. and E. R. TWINAME. Tape Casting, theory and practice. Westerville: The American Ceramic Society, 2000. ISBN 1-57498-029-7

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický,
Ph.D. děkan
fakulty

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá vývojem systému pro přípravu tenkých a vysoce ohebných keramických fólií z oxidu zirkoničitého s tloušťkou mezi 70 a 200 μm . Práce je členěna do dvou částí. První část představuje literární rešerši, která se zaměřuje na vlastnosti oxidu zirkoničitého, přípravu tenkých keramických fólií a hodnocení mechanických vlastností keramických materiálů. Druhá část je experimentální. Zabývá se přípravou tenkých keramických fólií z koloidních keramických suspenzí vyrobených metodou epoxy gel-tape casting. Suspenze byly připravovány ze stabilizovaného oxidu zirkoničitého. Ke stabilizaci byly použity 2 a 3 mol.% oxidu yttritého. Na slinutých fóliích byl stanoven maximální průhyb a pevnost. Maximální biaxiální pevnosti 1806 MPa bylo dosaženo u fólií 3Y-PC 75 s tloušťkou 190 μm . Maximálního průhybu 10,5 mm při tloušťce keramické fólie 75 μm bylo dosaženo v 3-bodovém ohybu při rozpětí podpor 30 mm na vzorcích 3Y-PC 75. Při vzdálenosti podpor 50 mm byly vzorky protlačeny mezerou bez poškození. Tyto výsledky poukazují na excelentní mechanické vlastnosti připravených keramických fólií.

Klíčová slova: Tape casting, oxid zirkoničitý, gel-tape casting, ohebné fólie, pevnost

Abstract

The diploma thesis is focused on preparation of thin and highly flexible ceramic tapes from zirconia with a thickness from 70 to 200 μm . The thesis is divided into two parts. The first part presents a literary research that focuses on the properties of zirconium dioxide, the preparation of thin ceramic foils and the evaluation of the mechanical properties of ceramic materials. The second part is experimental. It deals with the preparation of thin ceramic foils from colloidal ceramic suspensions produced by epoxy gel-tape casting method. The suspensions were prepared from zirconium dioxide stabilized by 2 and 3 mol.% of yttrium oxide. The maximum deflection and strength was determined on sintered foils. The maximum biaxial strength of 1806 MPa was achieved for 3Y-PC 75 foils with a thickness of 190 μm . The maximum deflection of 10.5 mm at a ceramic foil thickness of 75 μm was achieved in a 3-point bend with a support span of 30 mm on 3Y-PC 75 samples. At a support distance of 50 mm, the samples were pushed through the gap without damage. These results indicate excellent mechanical properties of the prepared ceramic foils.

Keywords: Tape casting, zirconia, gel-tape casting, flexible foils, strength

Bibliografická citace

HLINIČAN, Jan. *Ohebné keramické fólie z oxidu zirkoničitého* [online]. Brno, 2021. 61s. [cit. 2021-05-19]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131933>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Přemysl Šťastný.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Ohebné keramické fólie z oxidu zirkoničitého* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne: 18.5.2021

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Přemyslu Šťastnému, Ph.D. za jeho pomoc, ochotu a odborné rady při řešení této práce. Děkuji také Ing. Zdeňku Chlupovi, PhD. za provedení zkoušek mechanických vlastností na připravených vzorcích a Dr. Ing. Filipu Šiškoví, Ph.D. za provedení MKP analýzy na vzorcích po B3B testu. Mé díky patří i Bc. Janě Smieškové za spolupráci při přípravě vzorků a Ing. Evě Šťastné za pomoc se stylistickou úpravou práce. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svojí rodině a přátelům za trvalou podporu během studia. Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně a za podpory projektu GAČR 20-20175S.

Obsah

Abstrakt	5
Bibliografická citace	6
Prohlášení	7
Poděkování	8
1 Úvod.....	11
2 Teoretická část	12
2.1 Oxid zirkoničitý	12
2.2 Fázové transformace	12
2.3 Stabilizace vysokoteplotních fází ZrO_2	13
2.3.1 Částečná stabilizace.....	14
2.3.2 Úplná stabilizace	17
2.4 Vliv mikrostruktury na fázovou transformaci a výsledné mechanické vlastnosti ZrO_2 keramik	17
2.5 Tape casting	20
2.6 Epoxy gel-tape casting.....	21
2.7 Mechanické vlastnosti keramik	22
2.7.1 Lomová houževnatost	23
2.8 Zkoušky mechanických vlastností.....	24
2.8.1 Zkouška lomové houževnatosti	24
2.8.2 Zkouška pevnosti v ohybu.....	26
2.8.3 Biaxiální testy pevnosti	28
2.8.4 Weibullova statistika	29
3 Cíle experimentální části práce	31
4 Experimentální část.....	32
4.1 Složení a příprava keramických suspenzí.....	32
4.2 Sušení a tepelné zpracování vzorků.....	35
4.3 Zkouška biaxiální pevnosti metodou Ball on three balls (B3B) a Weibullova statistika	36
4.4 Zkouška pevnosti 3-bodovým ohybem.....	38
4.5 Zkouška lomové houževnatosti.....	38
4.6 Reologická měření suspenzí	38
4.7 Měření velikosti částic v suspenzi	39
4.8 Vyhodnocení mikrostruktury tepelně zpracovaných vzorků	39
5 Výsledky a diskuze	41
6 Závěr	52
7 Bibliografie	53

8	Seznam obrázků	59
9	Seznam tabulek	60
10	Seznam použitých zkratek.....	61

1 Úvod

Tenké keramické fólie o tloušťce v rozmezí desítek až stovek mikrometrů našly uplatnění v mnoha průmyslových aplikacích. Velmi často se používají pro výrobu keramických bariérových vrstev [1; 2], senzorů [3] nebo flexibilních substrátů [4]. Díky malé tloušťce je možné u fólií dosáhnout vysoké pevnosti a zároveň podstatných elastických deformací [4].

Yttriem stabilizované tetragonální zirkonické polykrystaly (Y-TZP) patří k materiálům s vynikajícími vlastnostmi. Vysoká pevnost Y-TZP závisí především na fázové transformaci z metastabilní tetragonální (t) fáze na stabilní monoklinickou (m) [5]. Fázová $t \rightarrow m$ transformace je vyvolána externím napětím. Tato transformace efektivně zastavuje šíření trhlin a vede ke zvýšení houževnatosti materiálu [6].

Tetragonální oxid zirkoničitý stabilizovaný 3 mol.% Y_2O_3 (3Y-TZP) se stal nejpoužívanější keramikou na bázi oxidu zirkoničitého, protože vykazuje nejlepší kombinaci houževnatosti ($5-6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) a pevnosti (nad 1 GPa) [7]. Nízký Youngův modul, vysoká lomová houževnatost a pevnost dělají z 3Y-TZP keramiky vhodný materiál pro výrobu ohebných fólií [3].

Ačkoliv u keramických materiálů běžně nedochází k velké elastické deformaci, teoretické výpočty ukazují, že je možné dosáhnout relativně vysoké flexibility tenkých fólií [8]. Abychom dokázali flexibilitu 3Y-TZP tenkých fólií, vypočteme poloměr maximálního zakřivení dle rovnice:

$$r = \frac{E \cdot y}{\sigma} \quad (1)$$

kde y je vzdálenost neutrální osy k tahovému povrchu, E je Youngův modul a σ je pevnost v ohybu. Výslednou pružnost pásky lze zvýšit zmenšením tloušťky pásky. Extrémně flexibilní (a pevné) pásky lze získat pouze v případě plně husté a homogenní keramiky. Z toho důvodu jsou kladeny vysoké požadavky na způsob výroby keramických pásek. Pro výrobu pásek s tloušťkou v řádu desítek až stovek mikrometrů je nejčastěji používána metoda „tape casting“ (TC) [9]. Tento termín se běžně vyskytuje i v české literatuře, a proto bude využíván v dalším textu, a to ve skloňované podobě. Odlévání pásek z nanometrových keramických prášků, jejichž použití je nezbytné pro získání vysoce pevných fólií, přináší mnoho obtíží [10]. Hlavním problémem standardních systémů TC založených na rozpuštěných polymerech s dlouhým řetězcem je vysoká viskozita pojivového systému, což vede k nízkému objemovému plnění suspenzí nanometrovými částicemi [11].

Z toho důvodu Šťastný a kolektiv [12] vyvinuli metodu epoxy gel-tape casting, která je vhodná pro odlévání pásek ze suspenzí obsahujících nanometrové částice. Tato metoda využívá pojivový systém založený na epoxidových monomerech (s nízkou molekulovou hmotností) rozpuštěných ve vodě. Monomery po odlití pásky vytvářejí polymerní síť a tím dochází k jejímu ztuhnutí. Na rozdíl od konvenčního tape castingu nastává sušení pásek až po jejich sloupnutí z lící podložky.

V této práci se zabýváme aplikací metody epoxy gel-tape castingu na přípravu vysokopevných a flexibilních pásek z oxidu zirkoničitého stabilizovaného pomocí oxidu yttritího. Cílem je připravit tenké keramické substráty, které by byly schopné odolávat cyklickému zatěžování s makroskopickou deformací.

2 Teoretická část

Hlavním cílem teoretické části je zpracovat literární rešerši zaměřenou na vlastnosti oxidu zirkoničitého, přípravu tenkých keramických pásek (fólií) a hodnocení mechanických vlastností keramických materiálů se zaměřením na vlastnosti tenkých keramických fólií.

2.1 Oxid zirkoničitý

Oxid zirkoničitý patří spolu s oxidem hlinitým mezi nejvýznamnější zástupce oxidických keramik. Keramické materiály na bázi ZrO_2 jsou charakteristické zejména těmito vlastnostmi: excelentní chemická a korozní odolnost, vysoký bod tání ($2710\text{ }^{\circ}C$), iontová vodivost, odolnost proti opotřebení, nízká tepelná vodivost a vysoké hodnoty lomové houževnatosti. Oxid zirkoničitý je významný i svou jedinečnou strukturou, která umožňuje transformační zhouževnatění. Pevnosti částečně zhouževnatěného oxidu dosahují hodnot 1000 MPa . Nevýhodou je špatná odolnost k teplotním rázům způsobená nízkou tepelnou vodivostí [13].

Výrobky z oxidu zirkoničitého našly uplatnění v mnoha různorodých odvětvích. V průmyslu se využívá pro výrobu žáruvzdorné keramiky [14], elektrokeramiky [15] nebo jako izolátor v tranzistorech [16]. Další použití nachází při výrobě řezných nástrojů [17], keramických ložisek nebo biomedicínských aplikacích [18] (kloubní a zubní implantáty [19; 20]). Monokrystal kubické modifikace ZrO_2 se využívá také v klenotnictví jako náhrada diamantu (zirkon) [21].

2.2 Fázové transformace

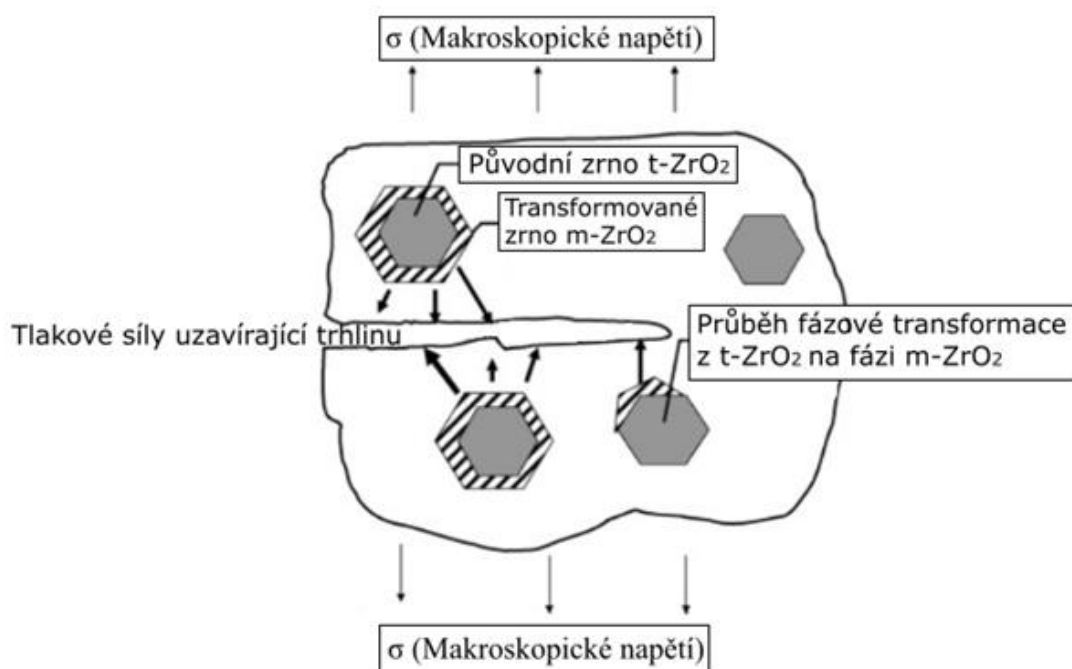
Čistý oxid zirkoničitý se vyskytuje ve třech krystalických modifikacích v závislosti na teplotě a tlaku. Při atmosférickém tlaku za teplot pod $1170\text{ }^{\circ}C$ se jedná o monoklinickou fázi, v rozmezí teplot $1170\text{--}2370\text{ }^{\circ}C$ se vyskytuje v tetragonální fázi a při teplotách nad $2370\text{ }^{\circ}C$ transformuje na fázi kubickou [22]. Nad teplotou $2680\text{ }^{\circ}C$ vzniká tavenina. Jednotlivé transformace jsou vratné a při ochlazování probíhají v opačném směru [6]. V tabulce 1 jsou vypsány fázové transformace ZrO_2 a jejich vlastnosti.

Tabulka 1 – Fázové transformace ZrO_2 [13]

	Označení	Soustava	Hustota [g/cm^3]	Vlastnosti
ZrO_2	m- ZrO_2	monoklinická	5,68	termodynamicky stabilní při pokojové teplotě do $950\text{ }^{\circ}C$
	t- ZrO_2	tetragonální	6,1	transformací z monoklinické fáze při ohřevu na $1150\text{ }^{\circ}C$ nebo zpět na monoklinickou při chlazení cca $950\text{ }^{\circ}C$ → relativní objemová změna cca 5 %
	c- ZrO_2	kubická	6,27	kubická transformace $t \leftrightarrow c$ při cca $2300\text{ }^{\circ}C$

Nejvýznamnější je přeměna tetragonální fáze na monoklinickou, která je podstatou tzv. transformačního zhouževnatění keramiky (Obr. 1). Transformace čistého oxidu zirkoničitého z kubické fáze na tetragonální ($k \rightarrow t$ transformace) a poté z tetragonální fáze na monoklinickou ($t \rightarrow m$ transformace) je martenzitická a je provázena zvýšením objemu (přibližně 2,31 % v případě transformace z kubické fáze na tetragonální a 4,5 % z tetragonální fáze na monoklinickou) [13; 23]. Změna objemu způsobí zvýšení smykového napětí, což je příčinou vzniku trhlin při ochlazení materiálu do oblasti pokojových teplot [6]. Z toho důvodu je prakticky nemožné připravit keramické díly z čistého oxidu zirkoničitého [13].

Passerini a Ruff nezávisle na sobě zjistili, že tetragonální či kubická struktura může být metastabilně zachována za pokojových teplot dopováním oxidu zirkoničitého jinými kubickými oxidy [22].



Obr.1 – Průběh transformačního zhouževnatění ZrO_2 [22]

2.3 Stabilizace vysokoteplotních fází ZrO_2

Většina aplikací ZrO_2 vyžaduje částečnou nebo úplnou stabilizaci vysokoteplotních modifikací, z toho důvodu je do struktury přidáván stabilizátor [24]. Jako stabilizátory ZrO_2 jsou používány kubické oxidy. Mezi nejčastěji používané stabilizátory patří: Y_2O_3 [25], CaO [26], MgO [27] nebo CeO_2 [28].

Stabilizace čistého oxidu zirkoničitého těmito oxidy umožňuje zachovat tetragonální (případně kubickou) strukturu za pokojových teplot, a tím kontrolovat zpětnou $t \rightarrow m$ transformaci vyvolanou externím napětím. Řízená transformace efektivně zastavuje šíření trhlin a vede ke zvýšení houževnatosti materiálu [6].

Stabilizovaný oxid zirkoničitý lze rozdělit na částečně stabilizovaný (PSZ-partially stabilized) nebo úplně stabilizovaný (FSZ-fully stabilized). V případě PSZ je matrice tvořena kubickou fází s menším obsahem fáze tetragonální a monoklinické. U FSZ je struktura tvořena čistě kubickou fází. Dalším typem zhouževnatěné ZrO_2 keramiky jsou tzv. tetragonálně zirkonické polykrystaly (TZP-tetragonal zirconia polycrystals), u kterých může být stabilizací dosaženo téměř čistě tetragonální fáze [23]. V tabulce 2 jsou uvedeny další typy transformačně zhouževnatěné ZrO_2 keramiky.

Tabulka 2 – Druhy transformačně zhouževnatěné ZrO_2 keramiky [13]

Označení keramiky	Zkratka
Plně stabilizovaný ZrO_2	FSZ
Částečně stabilizovaný ZrO_2	PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný Y_2O_3	Y-PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný CaO	Ca-PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný CeO_2	Ce-PSZ
Tetragonální polykrystalický ZrO_2	TZP
Transformačně zpevněná zirkoničitá keramika	ZTC
Korundová keramika transformačně zpevněná ZrO_2	ZTA
Mulitová keramika transformačně zpevněná ZrO_2	ZTM

2.3.1 Částečná stabilizace

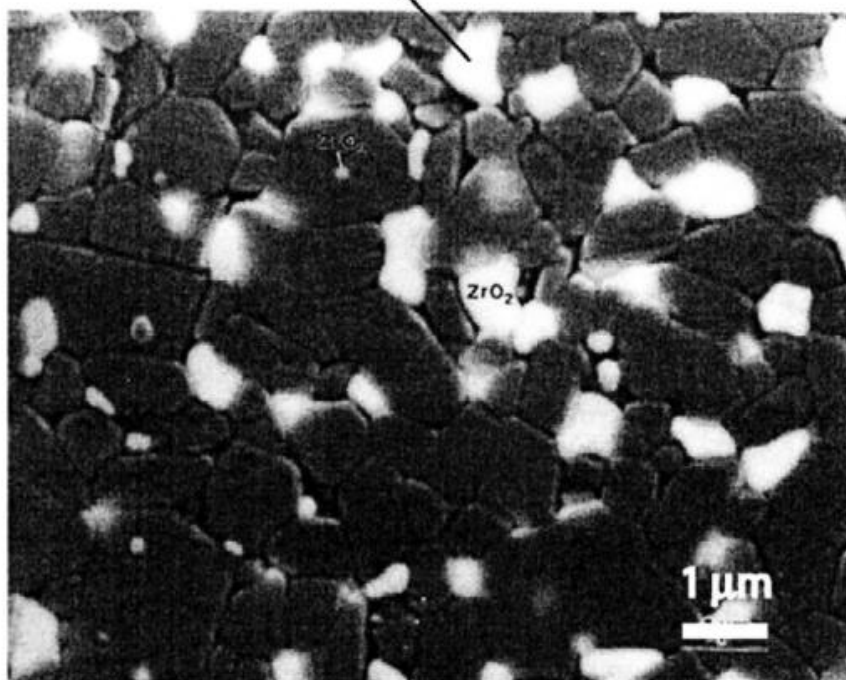
Částečná stabilizace je uskutečňována přidáním stabilizujícího prvku do materiálu. Pro dosažení částečně stabilizované struktury je potřeba přidat menší množství stabilizujícího prvku než v případě úplné stabilizace. Částečně stabilizované keramiky ZrO_2 se dělí do tří skupin na disperzně zhouževnatěné keramiky (ZTA), částečně stabilizovaný ZrO_2 (PSZ) a tetragonální zirkonické polykrystaly (TZP) [23].

2.3.1.1 Disperzně zhouževnatěné keramiky

ZTA (zirconia toughened alumina) a ZTM (zirconia toughened mullite) jsou kompozitní materiály, jejichž matrice je tvořena ze 70-90 % oxidem hlinitým (Al_2O_3) a sekundární fází je oxid zirkoničitý (ZrO_2) zastoupený 5-30 %, viz Obr. 2. Využívá se kombinace výhodných vlastností monolitického Al_2O_3 a ZrO_2 za podmínky, že ZrO_2 zůstane v tetragonální fázi, což vede ke zvýšení pevnosti, lomové houževnatosti s mírným zmenšením tvrdosti a poklesu elastického modulu oproti čistému Al_2O_3 [29]. Dochází zde sice k fázové transformaci, ale nejedná se o stěžejní prvek vedoucí ke zlepšení mechanických vlastností. Vzhledem k tomu, že mikrostruktura ZTA může obsahovat t- ZrO_2 i m- ZrO_2 , jako zpevňující mechanismus ZTA se považuje kombinace transformačního zpevnění a odklonu trhlin při jejich propagaci materiálem [24].

ZTA keramiky se používají pro výrobu řezných nástrojů pro obrábění kovů (umožňují pracovat při vyšších řezných rychlostech než při použití monolitického Al_2O_3). Využití našly i v biomedicínských aplikacích z důvodu potlačení degradace hydrotermálním stárnutím (LDT [22]).

tetragonální fáze oxidu zirkoničitého



Obr.2 - Oxid hlinitý disperzně zhouževnatěný oxidem zirkoničtým [23]

2.3.1.2 Částečně stabilizovaný ZrO_2

V PSZ (partially stabilized zirconia) je matrice tvořena kubickou fází, ve které se vyskytují tetragonální případně monoklinické precipitáty [23]. Pro dosažení PSZ struktury jsou keramiky stabilizovány oxidy v tomto množství: 2,5-3,5 hm.% MgO, 3-4,5 hm.% CaO nebo 5- 10 hm.% (tzn. > 3 mol.%) Y_2O_3 [24]. Zhouževnatění je zde uplatňováno pomocí $t \rightarrow m$ transformace, která je spojena s objemovou expanzí a změnou tvaru (ta je kompenzována buď dvojčetěním čočkových útvarů precipitátů nebo vznikem mikrotrhlin kolem nich) [24]. Struktura hořčíkem stabilizovaného oxidu zirkoničitého je zachycena na obrázku 3.

Negativem je možnost vzniku tzv. termálního stárnutí (LDT). Což je spontánní transformace z tetragonální fáze na fázi monoklinickou, ke které může docházet v přítomnosti vodní páry a vodných roztoků při teplotách nižších než 150 °C. Ke stárnutí dochází nejprve na povrchu a poté postupuje směrem ke středu tělesa. V důsledku LDT dochází ke zhoršení mechanických vlastností a zdrsnění povrchu [22].

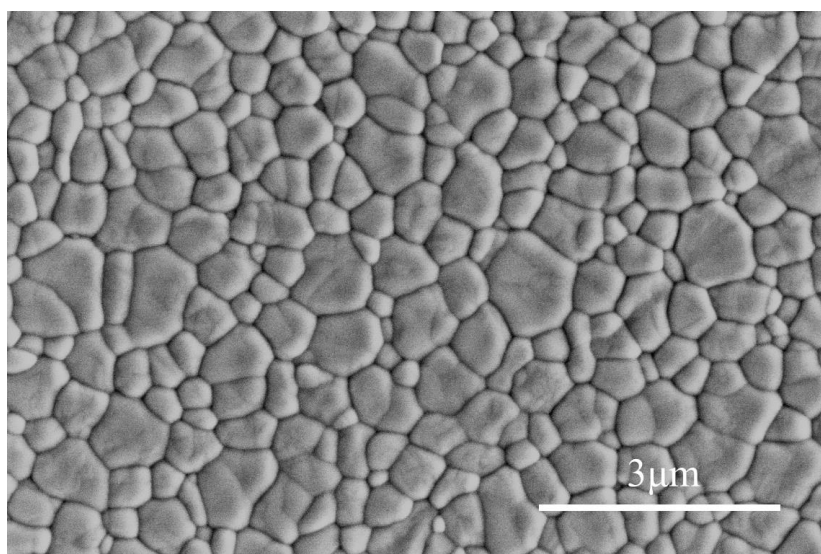


Obr.3 - Hořčíkem částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý (Mg-PSZ) [23]

2.3.1.3 Tetragonální zirkonické polykrystaly

TZP (tetragonal zirconia polycrystal) je formou částečné stabilizace, ve které může dosahovat podíl metastabilní tetragonální fáze až 98 %. Zbytek struktury je tvořen monoklinickou a kubickou fází [23].

TZP keramika je atraktivní svými vynikajícími mechanickými vlastnostmi, které jsou srovnatelné s ocelí. V případě Ce-TZP můžeme dosáhnout extrémně vysoké houževnatosti (až $30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), u Y-TZP vysoké pevnosti (až 1300 MPa), Vickersovy tvrdosti $10 \pm 3 \text{ GPa}$ a Youngova modulu 205 GPa [24; 30]. Také u TZP keramik může docházet k termálnímu stárnutí. Na obrázku 4 vidíme TZP strukturu stabilizovanou oxidem yttritým.



Obr.4 - Yttriem stabilizované tetragonální zirkonické polykrystaly (Y-TZP)

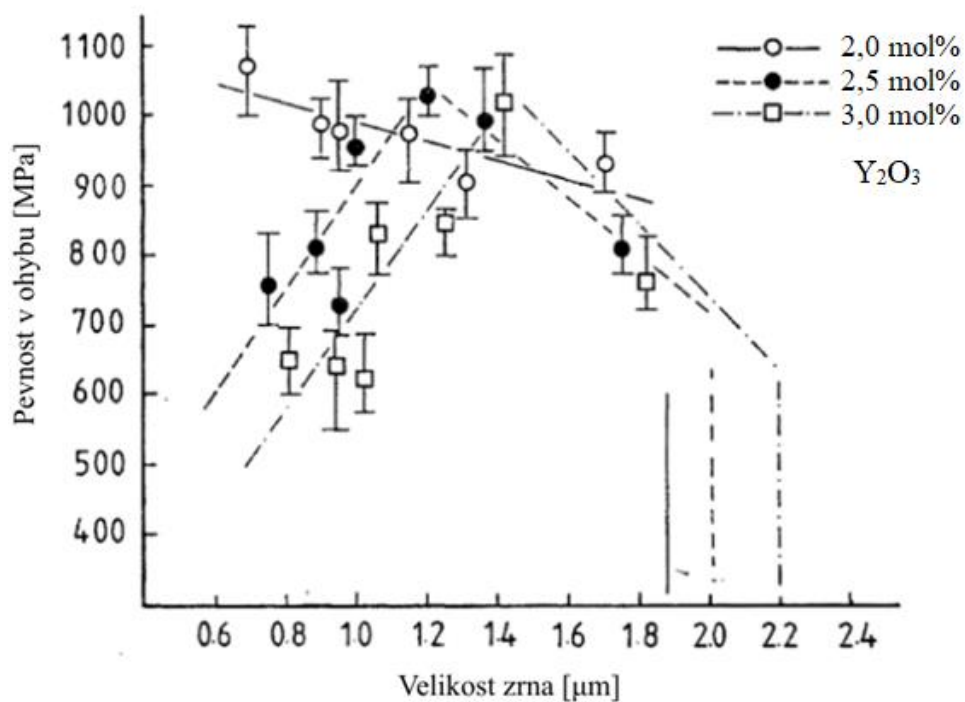
2.3.2 Úplná stabilizace

Kubický oxid zirkoničitý neboli CZ (cubic zirconia) je výsledkem úplné stabilizace ZrO_2 . V literaturách se většinou označuje zkratkou SZ (stabilized zirconia), se kterou se můžeme v některých případech setkat i v případě označení částečně stabilizovaných keramik. Kubický oxid zirkoničitý se vyznačuje křehkostí a nedochází u něj ke zhouževnatění pomocí fázové transformace [31]. CZ byl vyvinut v sedmdesátých letech 20. století v Moskvě a v roce 1976 uveden na trh. Nejčastěji se CZ využívá v klenotnictví jako cenově výhodná alternativa k diamantu díky podobným fyzikálním vlastnostem (index lomu světla). Kubický oxid zirkoničitý je možné vyrobit v mnoha barvách přidáním oxidů různých prvků, tyto prvky však nesouvisí se stabilizačními dopanty [32].

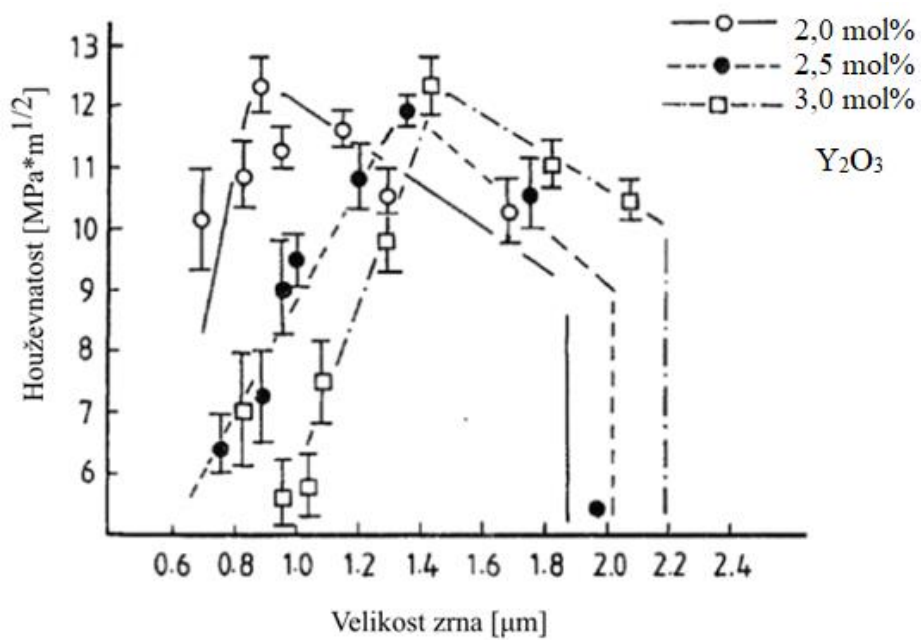
2.4 Vliv mikrostruktury na fázovou transformaci a výsledné mechanické vlastnosti ZrO_2 keramik

Vztah mezi mikrostrukturou a mechanickými vlastnostmi u Y-TZP keramik byl v posledních třech desetiletích rozsáhle studován. Obecně se souhlasí s tím, že účinek zpevnění pomocí fázové transformace závisí na velikosti zrna [33]. Čím větší je rozměr zrn, tím větší je sklon podstoupit fázovou transformaci na rovnovážnou strukturu, což vede ke zvýšení houževnatosti. Maximálních hodnot houževnatosti tedy dosahujeme v blízkosti kritické velikosti zrna. V případě překročení kritické velikosti zrna dojde k samovolné transformaci, aniž by se materiálem šířila trhлина. Pokud je velikost zrna příliš malá, potřebujeme pro aktivaci $t \rightarrow m$ transformace velkou aktivační energii. Z tohoto důvodu nedojde k $t \rightarrow m$ transformaci ani při šíření trhliny materiálem. Bylo zjištěno, že tato kritická velikost zrna závisí na obsahu yttria. S větším množstvím yttria (případně jiných stabilizačních prvků) ve struktuře se zvětšuje i kritická velikost zrna [34]. Hodnoty kritické velikosti zrna pro 3Y-TZP se mohou výrazně lišit (od 1 do 6 μm) [35; 36]. To je připisováno různým postupům přípravy. Při hodnocení mikrostruktury je nutné vzít v potaz tyto parametry: celkové množství yttria, distribuci velikosti zrn a distribuci yttria v zrnech.

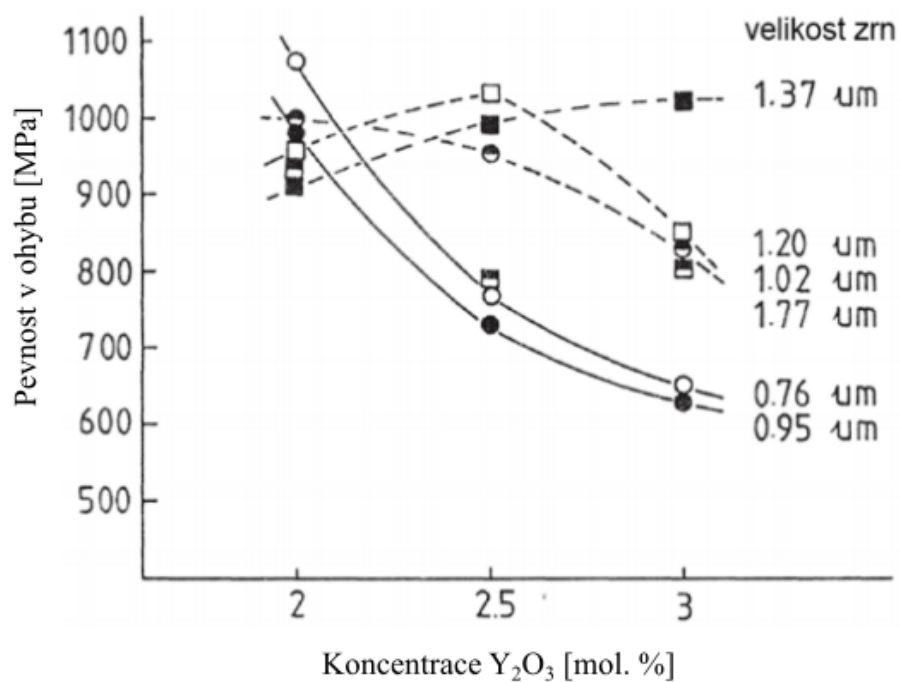
V práci autorů J. Wanga, M. Rainfortha a R. Stevense [37] byly změřeny kritické velikosti zrna vzhledem k pevnosti v ohybu (Obr. 5) a houževnatosti (Obr. 6). Autoři vyhodnotili i změny pevnosti v ohybu (Obr. 7) a houževnatosti (Obr. 8) při různém množství yttria.



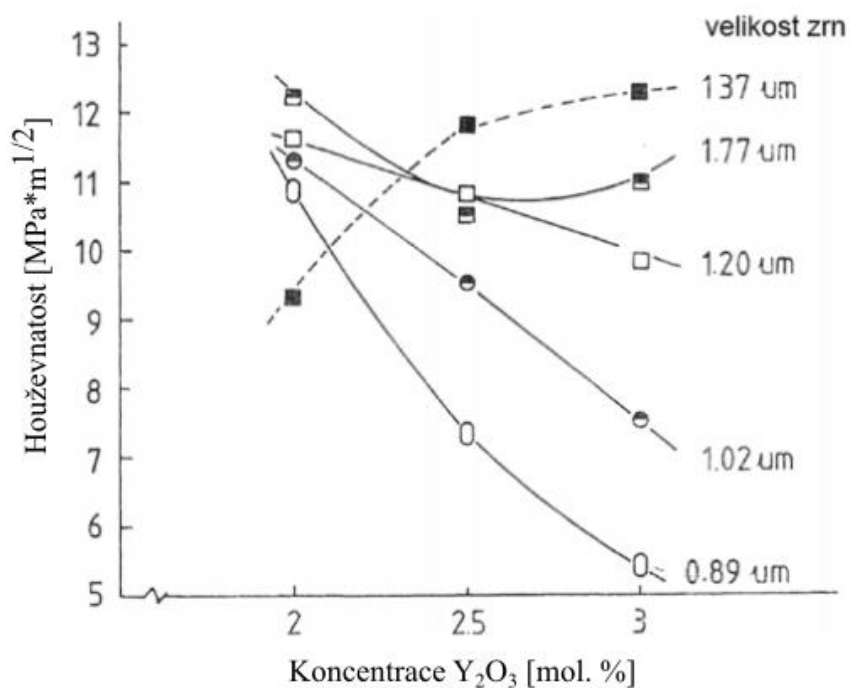
Obr.5 - Závislost velikosti zrn na pevnosti v ohybu pro yttriem stabilizovaný ZrO_2 [37]



Obr.6 - Závislost velikosti zrn na houževnatosti pro yttriem stabilizovaný ZrO_2 [37]



Obr.7 - Závislost koncentrace stabilizačního oxidu na pevnost v ohybu pro yttriem stabilizovaný ZrO_2 [37]



Obr.8 - Závislost koncentrace stabilizačního oxidu na houževnatosti pro yttriem stabilizovaný ZrO_2 [37]

2.5 Tape casting

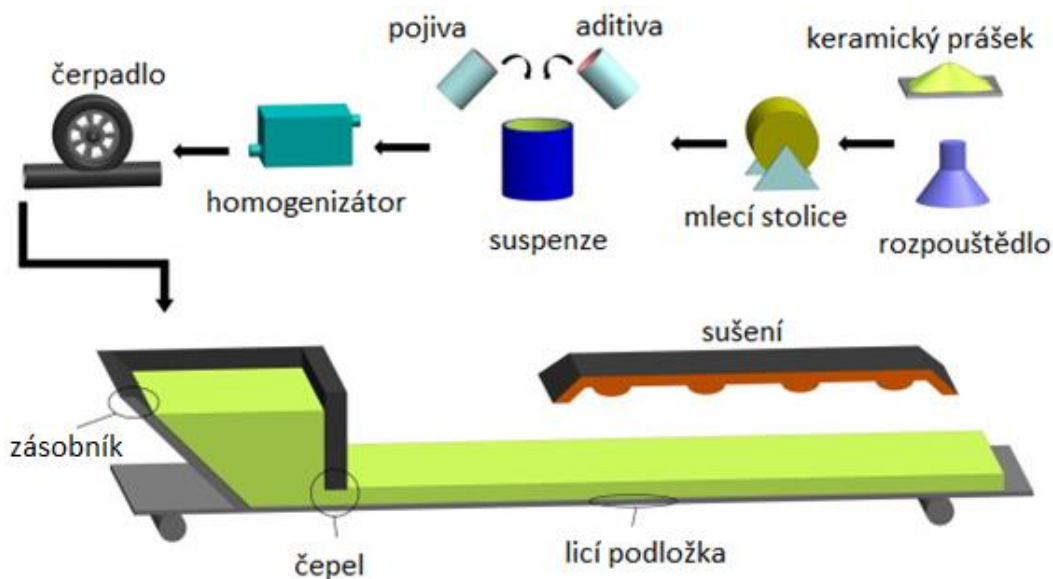
Metoda odlévání keramických pásek nazývaná tape castingem byla vynalezena Glennem Howattem ve čtyřicátých letech 20. století během druhé světové války [38]. Přestože metoda tape castingu byla představena v průběhu let hned v několika publikacích, první kompletní popis výroby keramických materiálů tímto způsobem byl vydán až v roce 1978. Tape casting se řadí do skupiny metod tzv. mokrého tvarování keramiky. Pomocí TC jsme schopni zhotovit tenké, v našem případě keramické fólie. Jejich vysušením, dělením a slinováním dostaneme součást o požadovaném tvaru a rozměrech. Tloušťky vyráběných pásek se pohybují v rozmezí mikrometrů až milimetrů. U nejtenčích pásek vyrobených metodou TC dosahujeme tloušťky 2-3 mikrometry [39]. Naopak největší připravovaná tloušťka pásek u této metody, je udávána jako 6 milimetrů [39]. Pro výrobu vzorků přesahujících tuto hodnotu je vhodnější použít jinou z metod mokrého zpracování (např. gel-casting, slip casting). Největší množství pásek je odléváno v rozmezí tlouštěk 0,25 mm až 1,3 mm. Délka odlévaných fólií se liší v závislosti na použitém zařízení (od centimetrů až po kontinuální proces). Šířka pásů může přesahovat jeden metr.

Nejdůležitější složkou všech výrobních procesů je vstupní materiál. V případě tape castingu je vstupním materiálem keramická suspenze, která je tvořena základními komponentami jako jsou keramické prášky, pojiva, rozpouštědla, disperzanty a smáčedla. Základní složkou je keramický prášek nebo směs více druhů prášku. Kombinace několika druhů prášků se používá pro dosažení požadovaných vlastností výsledného materiálu, např. pevnosti, chemické odolnosti nebo porozity. Keramický prášek nejvíce ovlivňuje výsledné parametry materiálu. Proto je nutné monitorovat některé jeho parametry, např. výskyt stopových nečistot nebo průměrnou velikost a distribuci částic. Rozpouštědla slouží jako základní nosič, ve kterém jsou ostatní složky rozpouštěny či dispergovány. Jejich hlavním úkolem je rozpouštět povrchově aktivní látky (disperzanty, smáčedla), pojiva, případně další složky (plastifikátory). Další důležitou složkou při výrobě keramik jsou pojiva. Ty mají za úkol převod systému z tekutého do tuhého stavu tzn. vytvoření keramické pásky (fólie). Významnou roli při mokrému zpracování keramik hrají povrchově aktivní látky (disperzanty a smáčedla). Tato aditiva modifikují rozhraní keramická částice/rozpouštědlo či rozpouštědlo/okolní prostředí. Smáčedla mění povrchovou energii na rozhraní suspenze/licí podložka a napomáhají rovnoměrnějšímu rozprostření suspenze po licí podložce. V případě disperzantů dochází ke stabilizaci částic v suspenzi vytvořením elektrické dvojvrstvy či polymerní vrstvy na povrchu keramických částic, čímž je zamezeno jejich shlukování. Detailnější popis funkce jednotlivých složek tohoto systému je uveden v mé bakalářské práci [40]. Po smíchání všech složek suspenze je nutné zvýšit její homogenitu. Zvýšení homogenity suspenze je dosahováno disperzním mletím. Při tomto procesu dochází k rozrušení aglomerátů pomocí mlecích kuliček. Doba dispergačního mletí se může lišit v závislosti na použitém systému (nejčastěji 4-48 hodin).

Následně musí být suspenze připravena k odlévání. Úkolem je odstranit ze suspenze vzduchové bubliny, které jsou nejčastější příčinou vzniku defektů v odlité pásce. Odvzdušňování suspenze probíhá za pomoci částečného podtlaku, který je doprovázen mícháním, které zefektivňuje odstranění bublinek ze suspenze. Po odstranění vzduchových bublin je suspenze přelita do zásobníku nebo nalita na licí podložku a je připravena k odlití/rozetření. Před odlitím je kontrolována viskozita, měrná hmotnost a velikost částic distribuovaných v suspenzi. Suspenze je za pomoci čepele rovnoměrně rozprostřena po licí podložce. Poté následuje sušení a další nezbytné tepelné zpracování keramického polotovaru, jehož výsledkem je slinutá keramická vrstva/fólie.

Problematika slinování, což je vysokoteplotní zpracování, je rovněž popsána v bakalářské práci [40]. Před slinováním jsou pásky velmi často vrstveny na sebe a laminovány, čímž dojde ke spojení až několika stovek vrstev do monolitického tělesa [41]. Proces laminace

je využíván při výrobě vícevrstvých keramických kondenzátorů (MLCC) [42; 43] a vícevrstvých keramických obalů (MLC) [44].



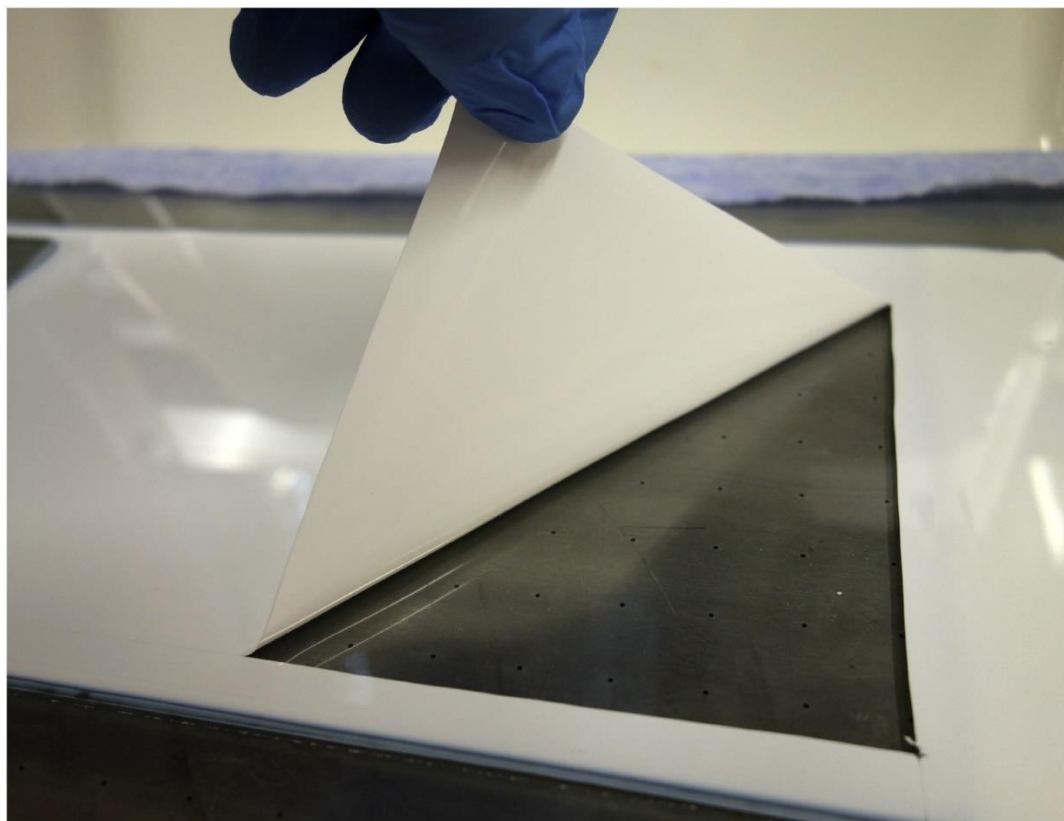
Obr.9 - Schéma procesu tape casting [10]

2.6 Epoxy gel-tape casting

Jednou ze specifických metod tape castingu je epoxy gel-tape casting. Tento systém poskytuje řadu výhod pro výrobu tenkých pásek. Mezi hlavní výhody těchto systémů patří to, že jsou založeny na vodné bázi a mají velmi nízkou viskozitu. To umožňuje použití velmi jemných prášků. Další výhodou je možnost jednoduše optimalizovat množství disperzantu. Výsledky studií využívajících tento systém pro výrobu tenkých pásek byly publikovány v těchto článcích [12; 45; 46]. Podobného systému bylo využito i v případě metody gel-casting [47; 48]. Princip metody gel-tape castingu vychází z metody gel-casting s tím rozdílem, že je suspenze odlita do podoby tenké vrstvy (viz Obr.10). Během gelového lití jsou keramické prášky dispergovány ve vodném roztoku obsahujícím monomer, který je následně pomocí cross-linkeru zesíťován. Tím dochází k ztuhnutí. Na rozdíl od konvenčního tape castingu nastává sušení pásek až po jejich sloupnutí z licí podložky. Suspenze na bázi epoxidu mohou být polymerovány na vzduchu, což je hlavní výhodou ve srovnání s akrylamidovými systémy [49]. U akrylamidových systémů nastává radikálová polymerace, která je deaktivována kyslíkem. V průběhu gelace a sušení může v keramickém dílu docházet ke vzniku vnitřního napětí a mikrotrhlin, což ovlivňuje spolehlivost keramických dílů.

Při gelaci suspenzí s obsahem epoxidu dochází k zesíťování (nejčastěji aminem). Ke vzniku polymerní sítě dochází reakcí epoxidových a aminových skupin v keramické suspenzi. Touto reakcí vzniká polymerní síťování, v jehož objemu jsou zachyceny keramické částice [47]. Ve studii [50] byla sledována vhodnost různých typů epoxidových pryskyřic pro metodu gel-casting. Z hlediska viskozity a rozpustnosti jsou pro tuto metodu nejvhodnější epoxidové pryskyřice EGDGE a PEGDGE. Jako vytvrzovací látka byl používán dipropylentriamin (DPTA). V praktické části diplomové práce byl použit systém obsahující právě EGDGE a DPTA, který dle [50] dosahoval nejlepších reologických i mechanických vlastností.

Příkladem využití epoxy gel-tape castingového systému bylo jeho využití pro přípravu vysoce pevných Al_2O_3 folií [12], které dosahovaly biaxiálních pevností až 1400 MPa. Tyto pevnosti patří k nejvyšším dosud naměřeným hodnotám na polykrystalickém Al_2O_3 .



Obr.10 – Sloupnutí zgelované pásky z licí podložky [45]

2.7 Mechanické vlastnosti keramik

Keramické materiály se vyznačují vysokou pevností v tlaku, tvrdostí, otěruvzdorností a chemickou odolností. Daní za tyto vlastnosti je křehkost. Ta se projevuje vznikem křehkého porušení, kontaktní únavou a degradací vlastností při mechanických a tepelných rázech.

Z fyzikálně-chemických vlastností keramických materiálů vyplývá, že je u nich za konvenčních podmínek potlačen rozvoj plastické deformace. To znamená, že se před čelem iniciovaných trhlin netvoří plastická zóna a trhlina se šíří interkrystalicky (po hranicích zrn) nebo transkrystalicky (objemem zrn). Křehkost je způsobena jednak malou pohyblivostí dislokací, která souvisí s vysokými hodnotami Peirsova-Nabarrova napětí v materiálech s převládající iontovou nebo kovalentní vazbou. Dále souvisí s nesplněním Von Misesova kritéria pro plastickou deformaci polykrystalů (požadavek pěti nezávislých skluzových systémů) [51].

2.7.1 Lomová houževnatost

Lomová houževnatost je jednou z nejvýznamnějších materiálových vlastností technické keramiky. Popisuje lomové chování keramických materiálů. U technické keramiky je zpravidla dosahováno velmi nízkých hodnot lomové houževnatosti (jednotky $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$).

Lomová houževnatost obecně představuje odpor proti šíření trhliny materiálem a společně s velikostí defektů určuje lomové napětí potřebné pro porušení vzorku. Z nízké hodnoty efektivní měrné lomové energie (γ_{ef}) vyplývá nízká hodnota lomové houževnatosti, protože lomová houževnatost souvisí s měrnou lomovou energií podle vztahu (2) [51].

$$\gamma_{ef} = \frac{K_{IC}^2}{E} \quad [\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}] \quad (2)$$

kde E je Youngův modul pružnosti v tahu. Hodnotu γ_{ef} lze vyjádřit vztahem:

$$\gamma_{ef} = 2\gamma_0 + \gamma_{pl} + \gamma_{pr} + \gamma_{kin} \quad (3)$$

kde člen γ_0 představuje povrchovou energii (s rostoucí teplotou mírně klesá), γ_{pl} je energie absorbovaná při pohybu dislokací v plastické zóně před čelem trhliny, γ_{pr} je energie absorbovaná před čelem trhliny jinými procesy např. (iniciací a šířením mikrotrhlin, vznikem dvojčat), γ_{kin} je energie elastických vln vysílaných od čela trhliny (v závěrečném stádiu lomu kinetická energie úlomků) [51].


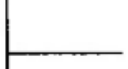
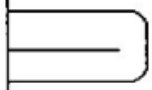
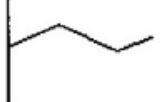
V případě kovových materiálů je rozhodujícím členem γ_{pl} . Důvodem je to, že houževnatost kovových materiálů souvisí s relativně snadnou pohyblivostí a manévrovatelností dislokací. Před čelem trhliny dochází ke vzniku plastické zóny se silnou absorpcí energie. U keramických materiálů je situace opačná. Pohyblivost a manévrovatelnost dislokací je velmi malá, a proto se plastická zóna nevyvine (Obr. 11). Rozhodujícím členem je γ_{pr} , který popisuje absorpci energie před čelem trhliny těmito způsoby: iniciací a šířením mikrotrhlin, vznikem dvojčat nebo indukovanou fázovou transformací. Současná keramika není dostatečně chráněna proti šíření ostrých trhlin a při dosažení určité koncentrace napětí se trhlina rychle rozšíří štěpným mechanismem. Pozorováním vzniku trhlin se ukazuje, že ke vzniku většiny trhlin dochází po odlehčení materiálu a rozhodující úlohu má tedy zbytkové napětí, které vyvolává šíření trhliny kritickou rychlostí [51]. Existuje několik způsobů, jak můžeme zvýšit hodnoty lomové houževnatosti u keramik – optimalizací struktury, fázovou transformací nebo tvorbou složených materiálů – kompozitů.

Zvýšení lomové houževnatosti bývá dosahováno metodou tzv. inženýrství hranic zrn. Tato metoda je založena na zmenšování porozity a snížení (případně odstraňování) objemového podílu skelné fáze na hranicích zrn. Ke snížení podílu skelné fáze je nutné používat vysoce čisté prášky a také zdokonalovat celou keramickou výrobu ve slinovacích i předslinovacích procesech. V případě, že keramika obsahuje velký podíl skelné fáze, dochází k šíření trhliny především touto fází a ostatní fáze mají na šíření velmi malý vliv.

Zvýšení odporu proti šíření trhliny je možné dosáhnout přidáním disperzních částic do matrice. Nejvhodnější je přidávání křehkých částic s vysokou pevností a modulem pružnosti. Ty způsobují vybočení trhliny z jejího přímého průběhu a tím zvětšují lomovou plochu. Dále záleží taky na modulu pružnosti křehkých disperzních částic. V případě částic s vyšším modulem pružnosti, než má matrice, přebírají větší část zatížení a snižují tak její namáhání [51].

Nejvyššího zvýšení odporu proti šíření trhliny, tedy zvýšení lomové houževnatosti, dosáhneme použitím kompozitních materiálů. Tento způsob umožňuje zhouževnatět i ty keramické materiály, u nichž není možné využít zhouževnatění fázovou transformací. Zhouževnatění lze dosáhnout například pomocí tenkých vláken nebo whiskerů v keramické

matrici. Průměr vláken se nejčastěji pohybuje okolo několika μm a délka v rozmezí několika milimetrů. V případě whiskerů jsou hodnoty o řád menší [51]. Další možností je například odklon trhliny při disperzním zhouževnatění.

			LOMOVÁ HOUŽEVNATOST [MPa m ^{1/2}]
Kovy		Mechanismy Procesní zóny Pohyb dislokací	20 - nekonečno 150 - ocel
Keramika			2 - 3
Keramika zpevněná transformací		Transform.zóna (~20 μm)	5 - 15
Keramika zpevněná při vybočení trhliny		Vybočovací efekty	2 - 20

Obr.11 - Schéma efektů spojených s disipační energií při růstu trhliny v keramické a kovové matrici [51]

2.8 Zkoušky mechanických vlastností

2.8.1 Zkouška lomové houževnatosti

Ke stanovení hodnot lomové houževnatosti se používají indentační metody (Vickers, Knoop) nebo zkoušky ohybové. V případě ohybových zkoušek se používají vzorky se zárodečným defektem (vrubem). Vruby mohou mít různou geometrii, např. rovný ostrý vrub, vrub typu chevron nebo povrchová trhlina vytvořená indentací.

2.8.1.1 Stanovení lomové houževnatosti indentační technikou

K vyhodnocení lomové houževnatosti indentační technikou je využíváno vtisku jako v případě zkoušek tvrdosti. Indentační technika je relativně jednoduchá a umožňuje naměřit velké množství hodnot na jednom vzorku. Indentorem je zpravidla čtyřboký jehlan se čtvercovou základnou, s uhlopříčkami u_1 a u_2 a s vrcholovým úhlem stěn 136° .

Provedením vtisku dochází (pod indentorem) ke vzniku plastické zóny a v závislosti na velikosti zatížení mohou vznikat různé typy trhlín, viz Obr. 12. Při vysokých indentačních zatíženích převládá vznik radiálních a mediánových trhlín. V případě nízkých indentačních zatížení se nejčastěji vyskytují Palmqvistovy trhliny. Důležité je zmínit, že tento způsob stanovení hodnot lomové houževnatosti je možný použít pouze pro hodnocení povrchu materiálu. Obvykle se k hodnocení lomové houževnatosti indentační metodou používá zobecněný Liangův vztah [51] (4). Ten umožňuje vypočítat lomovou houževnatost nezávisle na profilu vzniklé trhliny.

$$\left[\frac{K_{IC} \cdot \theta}{HV \cdot (u)^{1/2}} \right] \cdot \left[\frac{HV}{E \cdot \theta} \right]^{0,4} \cdot \alpha = \left(\frac{2 \cdot l}{u} \right)^{\left[\frac{l}{9 \cdot u} - 1,51 \right]} \quad (4)$$

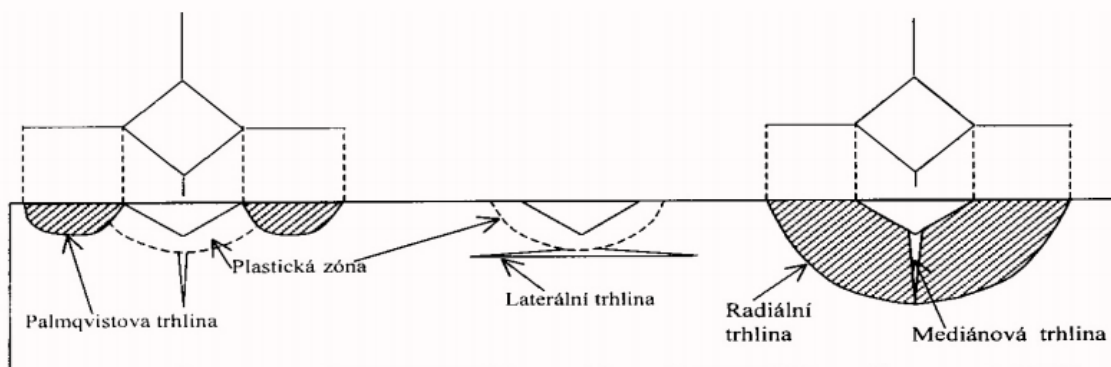
kde K_{IC} je lomová houževnatost [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$], u je průměrná délka uhlopříčky Vickersova vtisku [m], HV je tvrdost podle Vickerse [MPa], E je Youngův modul pružnosti [MPa], θ je omezující faktor pro daný typ keramiky, l je průměrná délka trhliny [m], kterou vypočteme dle vztahu (5):

$$l = \frac{\sum_{n=1}^n l}{4} \quad (5)$$

a α je bezrozměrný parametr zahrnující vliv Poissonova čísla, který vypočteme dle vztahu (6):

$$\alpha = 14 \cdot \left[1 - 8 \cdot \left(\frac{4 \cdot \nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right] \quad (6)$$

kde ν je Poissonovo číslo (pro keramiku $\nu \approx 0,27$).



Obr.12 - Schéma trhlín vznikajících v okolí Vickersova vtisku [51]

2.8.1.2 Stanovení lomové houževnatosti na vzorcích s mikrotrhlinou

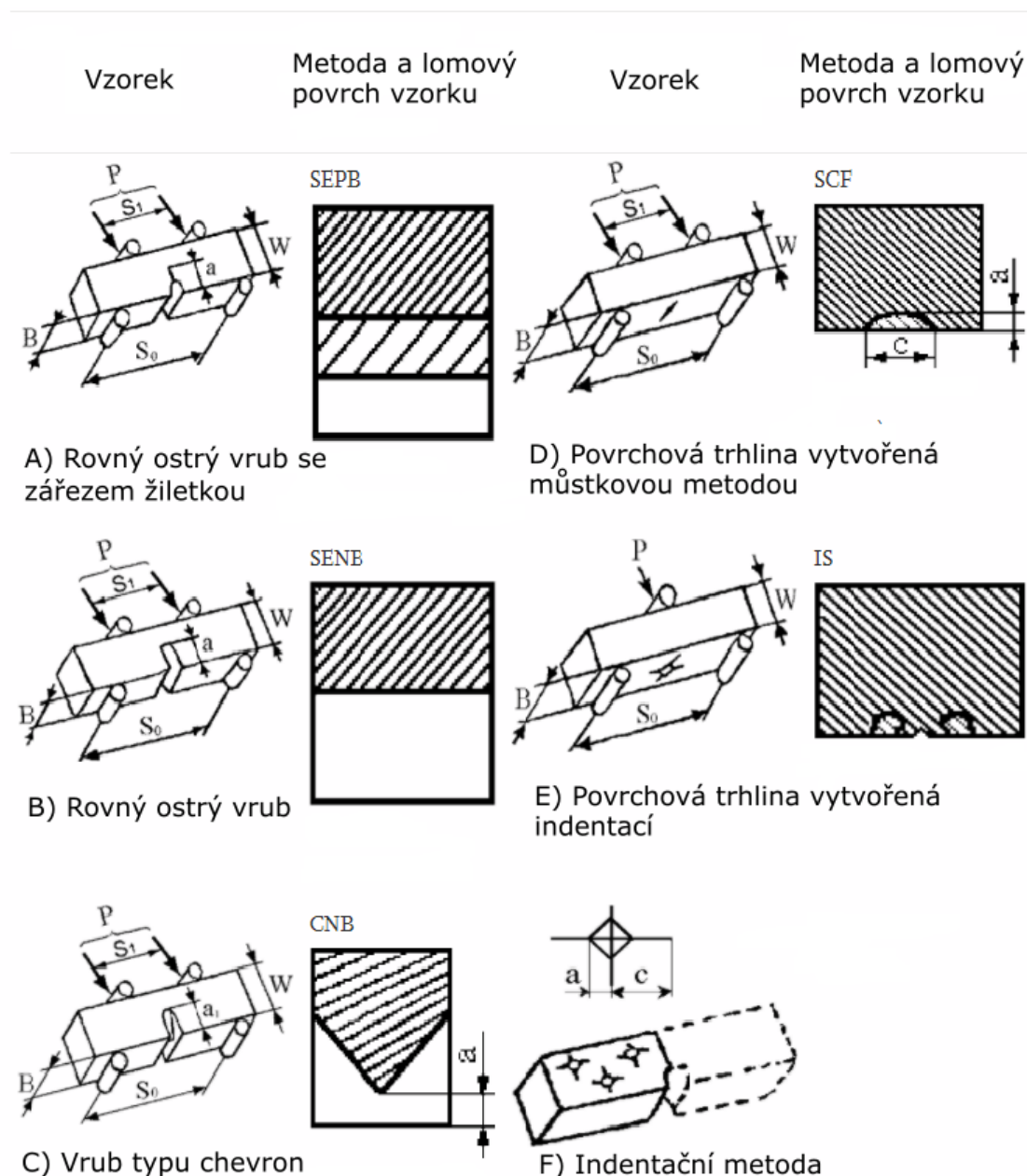
Jelikož je plastická zóna u keramických materiálů v oblasti kořene trhliny zanedbatelná, není nutné nijak omezovat minimální tloušťku vzorku, abychom dosáhli stavu rovinné deformace na čele trhliny. Vzorky však musí mít dostatečnou tloušťku, aby dokonale reprezentovaly celou strukturu materiálu, obsahující různé fáze. Někdy má trhlina tendenci vybočit z přímého směru, proto se doporučuje vytvořit po jedné nebo obou stranách vzorků drážky, pro její vedení.

Při měření lomové houževnatosti jsou často používány vzorky se zářezem ve tvaru písmena V – tzv. vrub typu chevron. U těchto vzorků se ostrá trhlina nukleuje nejdříve ve špičce V-vrubu. V počátečním stádiu je šíření trhliny stabilní, neboť klesá hodnota kalibrační funkce Y až k minimální hodnotě Y_m . Při této hodnotě je dosaženo maximální síly F_{max} , kdy dojde k nestabilnímu lomu.

Pro stanovení platných hodnot lomové houževnatosti stačí znát pouze maximální zatížení během zkoušky, měření hloubky trhliny není nutné.

$$K_{ICV} = \frac{Y_m \cdot F_{max}}{B \sqrt{W}} \quad (7)$$

kde F_{max} je maximální zatěžující síla, B je tloušťka vzorku, W je šířka vzorku a Y_m je minimální hodnota kalibrační funkce.



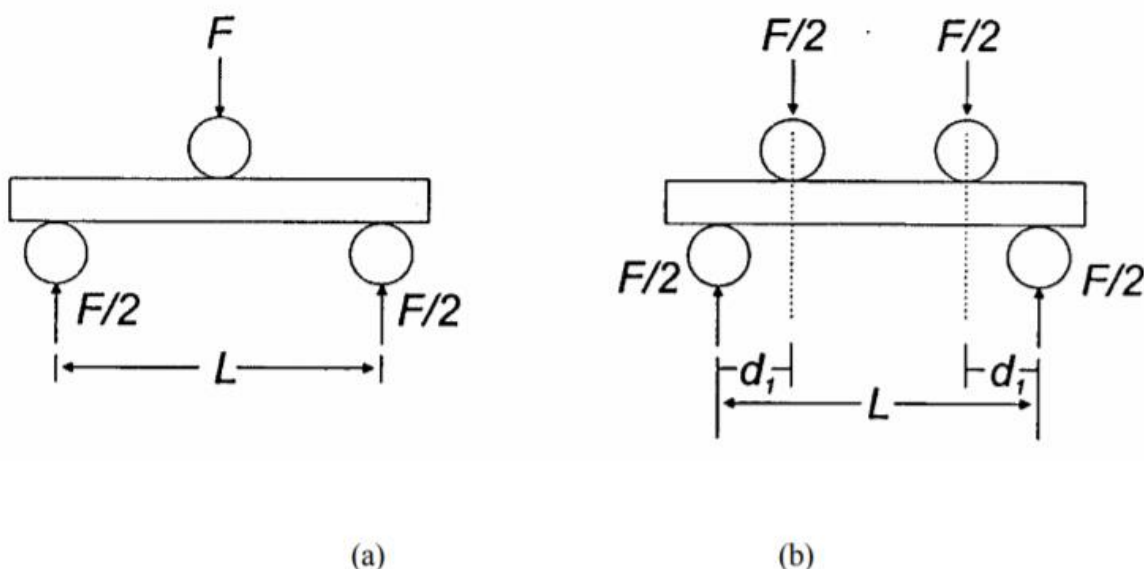
Obr.13 – Konvenční metody zkoušení lomové houževnatosti u keramik [52]

2.8.2 Zkouška pevnosti v ohybu

Extrémně nízká tažnost keramických materiálů neumožňuje měření jejich mechanických vlastností konvenční zkouškou tahem, která je pro kovy široce používána [53]. Pevnosti křehkých materiálů včetně keramiky jsou nejčastěji stanoveny za pomoci ohybových zkoušek. Zkoušky ohybem jsou výhodné zejména kvůli jednoduché a levné výrobě zkušebních těles a nemusíme řešit problém s upnutím zkušebního vzorku jako v případě zkoušky tahem. Existují dvě standardní metody – zkouška tříbodovým a čtyřbodovým ohybem.

Při zkoušce tříbodovým ohybem je testované těleso na dvou místech podepřeno podpěrami, na které z horní strany v ose mezi podpěrami působí síla kolmo na těleso. Další možností ohybové zkoušky je čtyřbodový ohyb. Princip zkoušky je totožný jako v případě zkoušky tříbodovým ohybem. Uspořádání této zkoušky je podobné ovšem z horní strany na těleso působí síla se dvěma působišti, které jsou vzdáleny stejně od obou podpěr.

Z obou zmíněných variant zkoušek je čtyřbodový ohyb méně využíván, zejména kvůli složitější aparatuře. Výhodou je konstantní ohybový moment a menší smykové napětí než u tříbodového ohybu [54].



Obr.14 - Uspořádání ohybové zkoušky (a) tříbodovým ohybem, (b) čtyřbodovým ohybem [54]

Pevnost v tříbodovém ($\sigma_{f,3}$) a čtyřbodovém ($\sigma_{f,4}$) vypočteme podle následujících rovnic:

a) Vzorky s obdélníkovým průřezem

$$\sigma_{f,3} = \frac{3F_m l}{2bh^2} \quad (8)$$

$$\sigma_{f,4} = \frac{3F_m d_1}{bh^2} \quad (9)$$

b) Vzorky s kruhovým průřezem

$$\sigma_{f,3} = \frac{8F_m l}{\pi d^3} \quad (10)$$

$$\sigma_{f,4} = \frac{16F_m d_1}{\pi d^3} \quad (11)$$

kde F_m je maximální síla, l vzdálenost podpěr, d_1 vzdálenost mezi vnější podpěrou a působištem zatěžující síly, b šířka zkušebního tělesa, h výška zkušebního tělesa, d průměr vzorku [54].

Obvykle stačí pro stanovení střední pevnosti provést ohybovou zkoušku na deseti vzorcích. Pro získání spolehlivých dat statistické pevnosti je třeba statistický soubor rozšířit alespoň na 30 měření [54].

2.8.3 Biaxiální testy pevnosti

Při konvenčních zkouškách pevnosti (např. zkouška tahem, zkouška tříbodovým/čtyřbodovým ohybem) dochází k porušení vzorku jednoosým napětím. Avšak v provozu jsou součásti často namáhány biaxiálně. Proto by bylo vhodnější využít některý z biaxiálních testů [55].

Mezi nejčastěji používané biaxiální testy patří: Ring on ring test [56], Ball-on-ring test [57] a Ball-on-ring of balls test [58]. Nevýhodou všech tří metod je nutnost dokonale hladkého povrchu (vzorky jsou před zkouškou leštěny).

Z toho důvodu byla vyvinuta alternativní metoda Ball-on-three-balls, která na rozdíl od předchozích metod nevyžaduje leštění povrchu vzorku. Obecně lze testovat slinuté pásky a disky bez povrchové úpravy, což umožňuje rychlé testování vzorků [59].

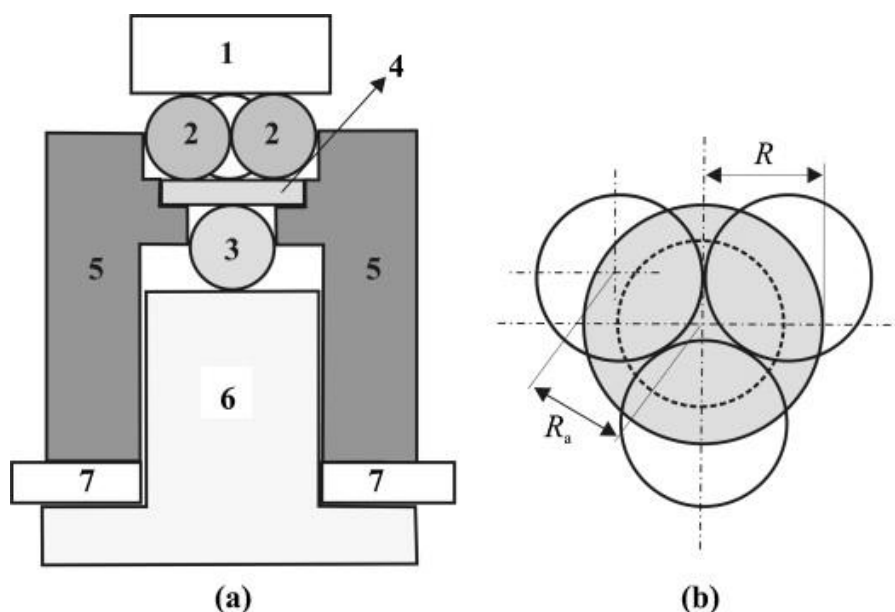
2.8.3.1 Ball-on-three-balls test (B3B test)

Zkouška B3B je používána pro stanovení biaxiální pevnosti u křehkých materiálů. Vhodná je zejména pro zkoušení velmi tenkých vzorků. Můžeme testovat vzorky různých tvarů, nejčastěji se jedná o obdélníkové vzorky [60] nebo disky (s průměrem 1-10 mm) [61].

Tato metoda má několik výhod oproti běžným tříbodovým a čtyřbodovým ohybovým zkouškám, jako například: snadná příprava zkušebního vzorku, hrany vzorku nemají žádný vliv na výsledky zkoušky (napětí aplikováno mezi podpěrnými kuličkami ve střední části vzorku) [62], toleruje malé geometrické nepřesnosti vzorků [59] a vliv tření mezi kuličkami a vzorkem je malý (v numerických simulacích lze zanedbat) [63].

Na Obr.15(a) je znázorněno schéma B3B testu. Vodítka (5) slouží k přesnému umístění vzorku (4). Střed vzorku je umístěn na zatěžující kuličce (3) a z druhé strany je podepřen třemi podpěrnými kuličkami (2), které jsou v kontaktu s razníkem (1). Obecně platí, že zatěžující a podpěrné kuličky mají stejný průměr. Průměr zkušebních kuliček závisí na velikosti vzorku. Ve speciálních případech mohou mít zatěžující a podpěrné kuličky různé velikosti [64].

Konfigurace kuliček při testu je na Obr.15(b). Zatěžující kulička působí na vzorek v jeho středu. Podpěrné kuličky jsou mezi sebou v kontaktu a leží blízko okraje vzorku na roztečné kružnici o poloměru R_a [55].



Obr.15 – (a) Schéma B3B testu, (b) konfigurace kuliček při testu [55]

Před začátkem zkoušky se na vzorek aplikuje předpětí (přibližně 10 % lomového zatížení) pomocí razníku. Následně jsou odstraněny bloky (7) a vodítko se zatlačí dolů. V tento moment je vzorek fixován pouze třením mezi kuličkami. Během zkoušky se síla působící na zatěžující kuličku zvětšuje, až do lomu vzorku.

Výsledná pevnost je definována pomocí maximálního tahového napětí (σ_{\max}), to se objevuje ve středu vzorku na opačné straně působení zatěžující kuličky a je dáno rovnicí (12):

$$\sigma_{\max} = f \cdot \frac{F}{t^2} \quad (12)$$

kde F je maximální lomové zatížení, t tloušťka vzorku a f je bezrozměrný faktor, který závisí na: geometrii vzorku, Poissonově poměru ν zkoušeného materiálu a poloměru vzdáleností podpěrných kuliček R_a [65]. Velikost σ_{\max} závisí na: geometrickém uspořádání zkoušky, aplikovaném zatížení, tloušťce a rozměrech zkušební vzorku, velikosti a rozměrech koulí a také na materiálu kuliček i zkušebních vzorků [59].

Provedená zkouška je platná, pokud se trhlinka začala šířit ze středu vzorku nebo v jeho blízkém okolí. Místo iniciace trhliny zjistíme fraktografickou zkouškou. Relativně vysoké tahové napětí se vyskytuje v místech dotyku vzorku s podpěrnými kuličkami. Jedná se o tzv. Hertzovo napětí. Aby byla zkouška platná, nesmí být lom vzorku iniciován tímto napětím [63].

2.8.4 Weibullova statistika

K lomům keramických materiálů dochází v důsledku vad, které se nacházejí uvnitř keramického materiálu nebo na jeho povrchu. Ke vzniku vad dochází při výrobě nebo při opracování keramické komponenty.

Pevnost keramické součásti je dána tzv. kritickým defektem (defekt, který má nejneprůpustnější velikost, umístění a orientaci v napěťovém poli). Právě náhodnost velikosti, orientace a umístění kritického defektu zodpovídá za rozptyl pevností v keramických materiálech. Výsledkem je, že pevnost se nepředvídatelně liší komponentu od komponenty, i když testujeme sadu identických vzorků za stejných podmínek [55]. Proto není pevnost keramického materiálu přesně definovanou veličinou, existuje pouze pravděpodobnost, že daný vzorek má danou pevnost. Obecně platí, že čím větší vzorek, tím větší pravděpodobnost výskytu kritického defektu. Tudíž velikost (objem) zkoumaného předmětu ovlivňuje jeho pevnost.

Pro výpočet spolehlivosti keramických dílů se používá Weibullova teorie nejslabšího článku. Ta je založena na jednoduchém předpokladu, že řešený objekt je modelován jako řetězec s mnoha články. Pokud dojde k selhání jakéhokoli článku, pak selže celý řetězec. Podobně, pokud je u keramického dílu velmi malý element namáhán tak, že u něj dojde k šíření trhliny, pak selže obvykle celý díl. Cílem je zjistit, jaká je pravděpodobnost selhání (porušení) jednotlivých elementů v keramickém dílu [66].

Pravděpodobnost porušení keramické součásti spočteme pomocí Weibullové funkce. Pro stanovení objemových vad v poli homogenních tahových napětí je Weibullova funkce ve tvaru:

$$P_{F,V}(\sigma, V) = 1 - \exp \left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (13)$$

kde $P_{F,V}(\sigma, V)$ je pravděpodobnost porušení keramické součásti v důsledku objemových vad, V objem součásti, V_0 je jednotkový objem obsahující průměrný počet objemových trhlin, σ je aplikované napětí, σ_0 je napětí, při kterém je pravděpodobnost porušení 63,2 % (pro vzorek s objemem $V = V_0$) a m je Weibullův modul (charakterizuje rozptyl, tj. jak moc se mění pevnost

v okolí σ_0) [55]. Pokud keramická součást selže v důsledku povrchových vad, použijeme Weibullovu funkci v následujícím tvaru:

$$P_{F,S}(\sigma, S) = 1 - \exp \left[-\frac{S}{S_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (14)$$

kde $P_{F,S}(\sigma, S)$ je pravděpodobnost porušení keramické součásti v důsledku povrchových vad, S je povrch keramické součásti a S_0 je jednotkový povrch obsahující průměrný počet povrchových trhlin [55].

3 Cíle experimentální části práce

Hlavním cílem praktické části je příprava tenkých a vysoce ohebných keramických fólií z oxidu zirkoničitého pomocí metody tape casting s gelující vodnou suspenzí obsahující nanometrové keramické částice.

Hlavního cíle bylo dosaženo splněním několika dílčích úkolů:

- 1) Reologická měření suspenzí – stanovení ideálního množství disperzantu a objemového plnění ZrO_2
- 2) Příprava ZrO_2 suspenzí (disperzanty - PAA 2100 a Dolapix PC75) a vyhodnocení vlivu kationtu disperzantu na mechanické vlastnosti
- 3) Epoxy gel-tape casting suspenzí a příprava tenkých fólií
- 4) Vyhodnocení struktury, reologických vlastností, smrštění, distribuce velikosti částic, distribuce velikosti pórů, průměrné velikosti zrna, nasákavosti a chemického složení
- 5) Měření mechanických vlastností – biaxiální pevnosti, lomové houževnatosti a průhybu fólií

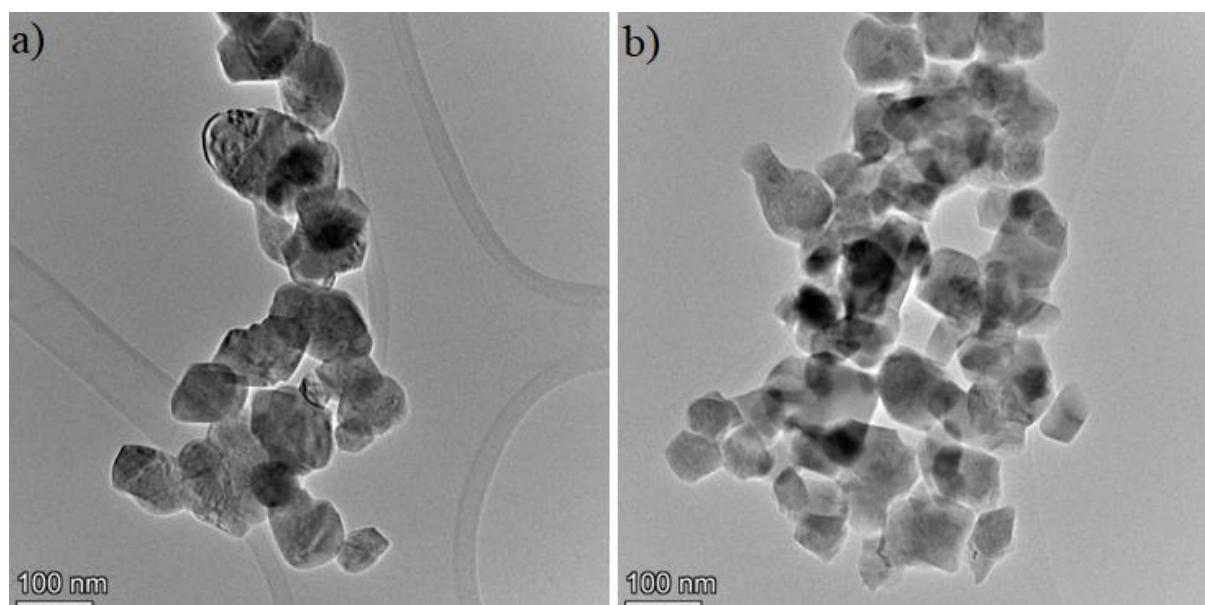
4 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývala přípravou tenkých keramických fólií z koloidních keramických suspenzí vyrobených metodou epoxy gel-tape casting. Suspenze byly připravovány ze stabilizovaného oxidu zirkoničitého. Ke stabilizaci byly použity 2 a 3 mol.% oxidu yttritého. Cílem bylo připravit tenké fólie s vysokou pevností a s možností opakované makroskopické elastické deformace.

4.1 Složení a příprava keramických suspenzí

Pro přípravu suspenzí byly použity následující chemikálie:

1. 3Y-ZrO₂ (3Y) (oxid zirkoničitý stabilizovaný 3 mol. % Y₂O₃, HWYA-N-1S, Guangdong Huawang Zirconium Materials, Čína) se specifickým povrchem 15,6 m²·g⁻¹ a průměrnou velikostí částic 100 nm
2. 2Y-ZrO₂ (2Y) (oxid zirkoničitý stabilizovaný 2 mol. % Y₂O₃, SZ-HTS-2.0, Jiangxi Size Materials Co., Ltd., Čína)
3. PAA 2100 (polyakrylát sodný, Mw=2100 g/mol, Sigma-Aldrich, USA), disperzant
4. Deionizovaná voda
5. DPTA (dipropylentriamin, Sigma-Aldrich CHEMIE, Německo), tvrdidlo na bázi aminů
6. Quetol 651 (EGDGE, Electron microscopy sciences, Hatfield, USA), epoxidová pryskyřice
7. Dolapix PC75 (PC75, Zschimmer&Schwarz, Germany), disperzant



Obr.16 – Snímek prášků (transmisní elektronový mikroskop, Titan Themis 60-300 cubed, FEI, Česká republika) a) 3Y-ZrO₂, b) 2Y-ZrO₂

Příprava keramických suspenzí se spočívala v odměření a odvážení jednotlivých složek dle vypočítaného chemického složení. Suspenze obsahující 3 mol.% Y_2O_3 měla složení podle tabulky 3, suspenze stabilizovaná 2 mol.% Y_2O_3 složení podle tabulky 4.

Tabulka 3 – Složení 3Y suspenzí použitých pro přípravu fólií na měření mechanických vlastností

3Y-ZrO₂	ZrO₂	H₂O	EGDGE	DPTA	Na-PAA	PC75
	(hm.%)/(obj.%)	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)
Na-PAA	73,07/31,00	11,34	4,10	1,23	0,26	-
PC 75	72,85/31,00	20,85	4,00	1,21	-	1,09
PC 75 + extra epoxy	72,13/30,62	20,6	5,00	1,19	-	1,08

Tabulka 4 – Složení 2Y suspenzí použitých pro přípravu fólií na měření mechanických vlastností

2Y-ZrO₂	ZrO₂	H₂O	EGDGE	DPTA	Na-PAA	PC75
	(hm.%)/(obj.%)	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)	(hm.%)
PC 75	72,85/31,00	20,85	4,00	1,21	-	1,09
PC 75 + extra epoxy	72,13/30,62	20,6	5,00	1,19	-	1,08

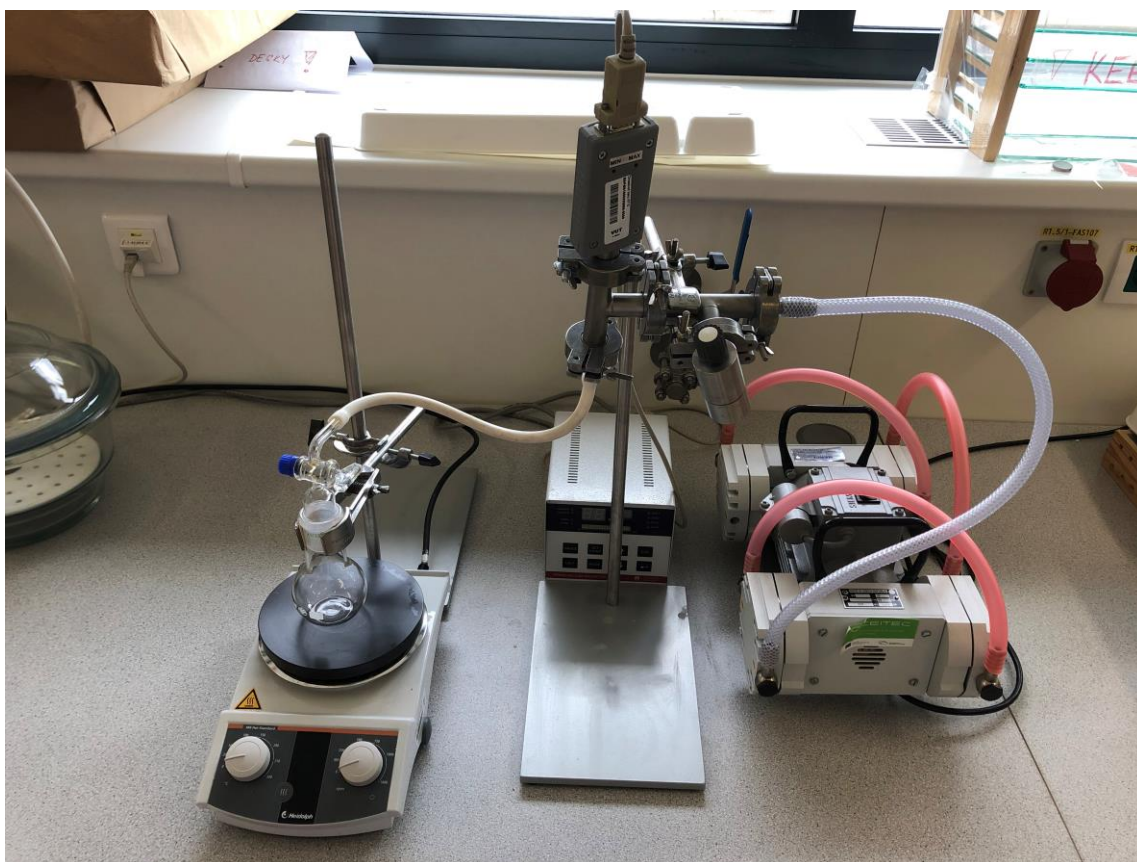
Na digitálních vahách byla odvážena deionizovaná voda. Do ní byla pipetou přidána epoxidová pryskyřice Quetol 651. Následně byl přidán disperzant – v závislosti na připravované suspenzi se jednalo o polyakrylát sodný (Na-PAA) nebo Dolapix PC75. Optimální množství disperzantu bylo zjištěno reologickými zkouškami. V případě polyakrylátu sodného se jednalo o 0,35 hm.% a u disperzantu Dolapix PC75 1,5 hm.%. Poslední složkou přidanou do suspenze byl keramický prášek. Byly použity dva druhy prášků (2Y-ZrO₂ a 3Y-ZrO₂). Optimální plnění oxidu zirkoničitého bylo stanoveno na 31 obj.%.

Po smíchání všech složek byla suspenze přelita do mlecí nádoby. Jako mlecí médium byly použity ZrO₂ kuličky o průměru 1 mm v množství 100 g na 50 ml suspenze. Suspenze byly mlety na mlecích válcích po dobu 24 hodin, aby došlo k homogenizaci obsahu. Po uplynutí doby mletí byla suspenze slita přes síto a následně zvážena výsledná hmotnost. V dalším kroku byla suspenze rozdělena do kádinek přibližně po 50 g. Kádinky byly umístěny na elektromagnetické míchačky, kde byly suspenze míchány konstantními otáčkami (200 ot/min) až do dalšího zpracování.

Před dalším zpracováním bylo nutné dopočítat množství tvrdidla (DPTA) v závislosti na množství suspenze určené k odlití. Důležitým krokem bylo odpěňování, jehož cílem bylo snížit množství rozpuštěných plynů v suspenzi a tím zabránit vzniku pórů ve výsledné keramické fólii. Odpěňování bylo provedeno za pomoci vývěvy, kterou byl snížen tlak v baňce (Obr.17). Při čerpání byl tlak snížen na 9100 Pa a suspenze byla míchána na elektromagnetické míchačce rychlostí (250 ot/min) po dobu 15 minut. Po uplynutí této doby došlo k zavzdušnění vývěvy i baňky. Následně bylo za konstantního míchání (300 ot/min) přidáno tvrdidlo. Suspenze byla míchána při těchto otáčkách po dobu 2 minut, aby bylo tvrdidlo homogenně dispergováno.

Pro odlití fólie byl použit TC stroj (MSK-AFA-II-VC, MTI, USA) s dvoučepelovou geometrií (Obr.18). Do prostoru před čepele byla rovnoměrně nalita připravená suspenze a konstantní rychlostí posuvu (9 mm/s) došlo k vytvoření fólie na skleněné podložce. Před odlitím byl povrch skla vyčištěn směsí ethanolu a kyseliny chlorovodíkové (C_2H_5OH : HCl) naředěné v hmotnostním poměru 1:1. Čištěním byla zaručena smáčivost skleněné podložky. Mezery mezi nožem a sklem byly nastaveny pomocí mikrometrických šroubů na hodnotu 150 nebo 300 mikrometrů.

Vyrobené fólie byly zakryty plastovým poklopem po dobu 3 hodin v případě použití sodného disperzantu (PAA 2100) a 4 hodiny u disperzantu Dolapix PC75. Během této doby došlo ke gelaci systému. Po uplynutí požadované doby potřebné ke zgelování byly fólie sloupnuty z podložky a následoval proces sušení.



Obr.17 - Aparatura pro odvzdušnění suspenze



Obr.18 – Tape caster pro odlévání keramických folií

4.2 Sušení a tepelné zpracování vzorků

Proces sušení vzorků probíhal v několika postupných krocích. V první fázi byly fólie sušeny v klimatizované komoře (Weiss, WK3-180/40, Německo) při teplotě 20 °C s relativní vlhkostí 98 %. Po 24 hodinách bylo řízené sušení ukončeno. Následně byly fólie vyjmuty z klimatizované komory a volně dosychaly v laboratorním prostředí při 23 °C po dobu 24 hodin. Vysušené keramické fólie byly pomocí keramické čepele děleny na požadovaný rozměr. Tepelné zpracování folií probíhalo ve dvou krocích. Nejprve byly fólie vyžehány při teplotě 700 °C nebo 900 °C. Během žíhacího procesu byly fólie umístěny mezi dvě porézní keramické desky. Desky zajišťovaly rovinnost folií a zároveň umožnily odvod plyných produktů. Hlavním úkolem žíhacího procesu bylo odstranit pojiva ze struktury. Druhý krok spočíval ve slinování folií v peci (Clasic, HTC1600C, Česká republika). Fólie byly slinovány mezi safírovými deskami při teplotách 1450 °C nebo 1550 °C s dvouhodinovou výdrží na slinovací teplotě. Režimy žíhání a slinování jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 – Režimy žíhání a slinování keramických folií

Režim	Ohřev	Výdrž	Chladnutí
Žíhání (700, 900)°C	20°C - žíhací tepl. 2°C/min	Bez výdrže na žíhací teplotě	Ze žíhací tepl. - 100°C 5°C/min
Slinování (1450, 1550)°C	20-780°C 5 °C/min 780°C - do slin. tepl. 2°C/min	2h na slinovací teplotě	Ze slin. Tepl. - 100°C 5°C/min

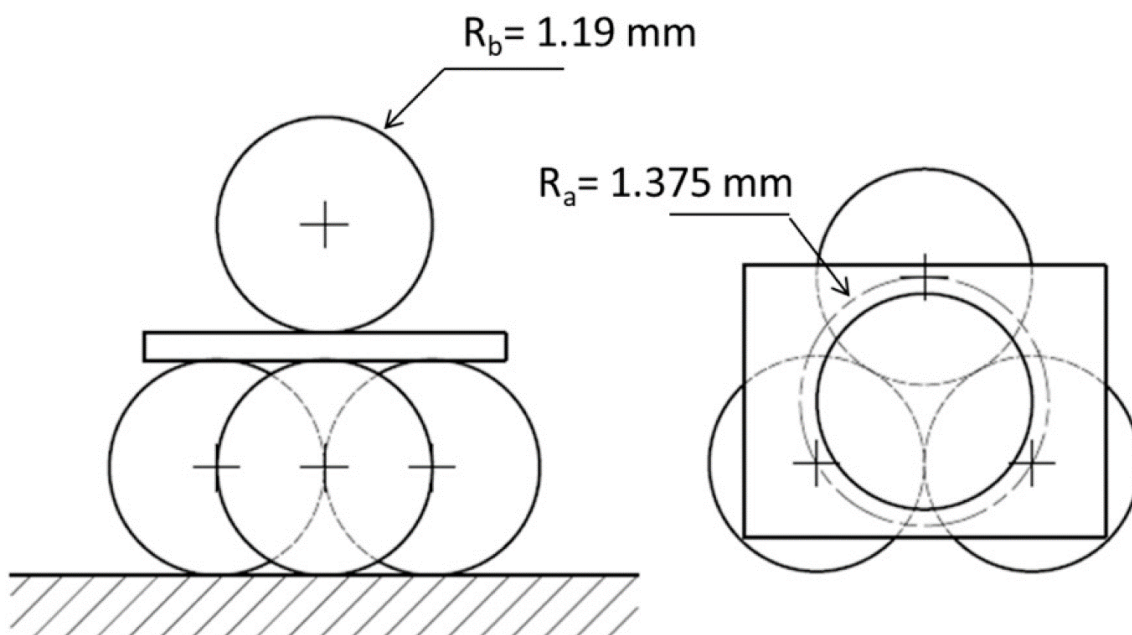
4.3 Zkouška biaxiální pevnosti metodou Ball on three balls (B3B) a Weibullova statistika

Biaxiální pevnost keramických fólií byla zkoušena metodou B3B. Vzorky obdélníkového tvaru (4 mm x 3 mm) byly vyříznuty z připravených fólií po jejich vysušení. K požadovaným rozměrům bylo nutné připočítat přídavek na smrštění (30,3 %), ke kterému došlo při žihání a slinování vzorků. Po slinutí již nebyl povrch vzorků nijak upravován. Před samotnou zkouškou bylo potřeba změřit průměrnou tloušťku (t) ve středu každého vzorku. Tloušťka byla použita pro výpočet biaxiální pevnosti podle rovnice:

$$\sigma_{B3B} = f \cdot \frac{F}{t^2} \quad (15)$$

kde σ_{B3B} je maximální biaxiální pevnost [MPa], F je lomová síla [N], t je tloušťka vzorku [mm] a f je bezrozměrný faktor, který závisí na geometrii vzorku, Poissonově poměru ν zkoušeného vzorku a poloměru vzdáleností podpěrných kuliček R_a . Bezrozměrný faktor f byl vypočítán zvlášť pro každý vzorek z 3D numerického modelu za pomoci softwaru FEM Abaqus/CAE6.13 (Dassault Systemes Simulia Corp., Providence, RI, USA). Získané hodnoty bezrozměrného faktoru se pohybovaly v rozmezí $f = 2,2 - 2,3$. Měření byla prováděna za pokojové teploty a atmosférického tlaku. Při zkoušce byly vzorky podepřeny na jedné straně třemi kuličkami a zatíženy čtvrtou koulí umístěnou ve středu vzorku ze strany druhé (viz. Obr. 19). Zkušební kuličky byly z kalené oceli ($E_b = 210$ GPa, $\nu_b = 0,3$) o průměru $D_b = 2,38$ mm, přičemž poloměr vzdáleností podpěrných kuliček byl $R_a = 1,375$ mm. Všechny B3B testy byly provedeny na univerzálním stroji INSTRON 8862 (Instron, Norwood, MA, USA). Vystředění testovaného vzorku vůči zkušebním kuličkám bylo dosaženo za pomoci vodítka, které bylo po aplikaci předpětí odstraněno a od této chvíle byl vzorek fixován pouze třením mezi kuličkami. Následně se zatížení zvyšovalo až do lomu vzorku. Rychlost razníku byla nastavena na $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, aby došlo k lomu za méně než 5 s. Použitá zkušební sestava je znázorněna na Obr. 20. Pro získání spolehlivých dat statistické pevnosti bylo provedeno minimálně 15 platných testů pro danou sérii vzorků.

Experimentální data byla vyhodnocena podle Weibullové statistické analýzy, protože v případě keramik se pevnost nepředvídatelně liší komponentu od komponenty v závislosti na velikosti, orientaci a umístění kritického defektu. Parametry Weibullova rozdělení (charakteristická pevnost σ_0 a Weibullův modul m) byly stanoveny z Weibullova grafu. Charakteristická pevnost byla stanovena jako průsečík s osou x a Weibullův modul jako směrnice přímky aproximující naměřená data.



Obr.19 – Schéma konfigurace kuliček při B3B testu [67]



Obr.20 – Zkušební sestava použitá pro měření biaxiální pevnosti v ohybu pomocí B3B testu [67]

4.4 Zkouška pevnosti 3-bodovým ohybem

Pružnost keramických fólií byla stanovena metodou 3-bodového ohybu na zkušebním zařízení (8862, Instron, USA). Testy byly provedeny na fóliích o tloušťce 70-140 μm a šířce 7 mm. Během zkoušky byly fólie umístěny v přípravku, ve kterém bylo možno nastavit rozpětí vnějších podpěr. V našem případě bylo nastaveno rozpětí 30 mm a 50 mm. Rychlost posuvu přičníku během měření činila 10 mm/min. Maximální průhyb byl odvozen z křivek síla-průhyb. Nakonec byly pořízeny snímky maximálních průhybů pro dané rozpětí vnějších podpěr. Snímky byly pořízeny fotoaparátem Nikon D750 (Nikon, Japonsko).

Výpočet maximálního zakřivení při průhybu jsme spočítali z rovnice (1):

$$r = \frac{E \cdot y}{\sigma} \quad (1)$$

kde y je vzdálenost neutrální osy k tahovému povrchu, E je Youngův modul a σ je pevnost v ohybu.

4.5 Zkouška lomové houževnatosti

Lomová houževnatost byla měřena standardní metodou SEVNB, tedy na obdélníkových vzorcích s V-vrubem podle normy [EN ISO 23146]. Vzorky s průřezem 3 mm x 2,4 mm byly připraveny z disků o průměru 30 mm a tloušťce 5 mm. Disky byly vyrobeny metodou gel casting ze suspenzí o stejném složení jako připravené fólie. Průběh sušení a tepelného zpracování disků byl ve srovnání s fóliemi rozdílný. Sušení probíhalo v klimatizované komoře optimalizovaným sušícím cyklem při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 98-60 %. Při žíhání byla zvolena nižší rychlost ohřevu (0,8 °C/min) na žíhací teplotu, aby se zabránilo praskání disků v důsledku nerovnoměrného odstraňování pojiva a smršťování. Slinovací cyklus probíhal stejně jako v případě fólií.

Následně bylo nutné vzorky opatřit V-vrubem s hloubkou 0,7 mm. Vrub byl vyroben za pomoci stroje s žiletkou, který vykonával přímočarý vratný pohyb (Exakt 6010, Německo). Žiletka byla pevně připevněna k rámu stroje a držák se vzorky se pohyboval po přímce. V průběhu byla na žiletku nanášena diamantová pasta o zrnitosti 1 μm . Zkouška probíhala na zkušebním zařízení Instron (8862, Instron, USA) v přípravku pro 3 - bodový ohyb se vzdáleností podpor 16 mm a průměrem zatěžujícího válce 5 mm.

4.6 Reologická měření suspenzí

Abychom zjistili ideální množství disperzantu a gelační křivky pro jednotlivé suspenze, byla provedena série reologických měření. Reologické chování keramických suspenzí bylo zkoumáno v režimu ustáleného smyku (rotační mód) v rozsahu smykových rychlostí 1- 1000 s^{-1} . K měření byl použit rotační reometr (HAAKE MARS II, Thermo Scientific, Německo) vybavený válcovým senzorovým systémem. Pro měření v režimu ustáleného smyku bylo odebráno 12 ml suspenze, která byla vstříknuta mezi dva sousední válce. Použité suspenze neobsahovaly tvrdidlo (DPTA). Průběh epoxidové reakce a změna kapalné suspenze na gel byla popsána pomocí reologického měření v oscilačním módu. Pro měření byl reometr osazen diskovým měřicím modulem. Velikost měřicí mezery byla nastavena na 1 mm. Měření probíhalo po dobu 240 minut při teplotě 20 °C. Vysychání gelu při měření bylo omezeno použitím skleněného poklopu, který udržoval vlhkost v měřicí oblasti blízko bodu nasycení.

4.7 Měření velikosti částic v suspenzi

Distribuce velikosti částic v suspenzích byla stanovena pomocí laserové difrakce. K měření byl použit laserový difrakční analyzátor (LA-960, Horiba, Japonsko). Měření velikosti částic bylo provedeno na suspenzích po jejich mletí. Abychom mohli provést měření, bylo nutné suspenze naředit a tím zajistit jejich transparentnost ve viditelném spektru. K ředění suspenzí byla použita deonizovaná voda s upraveným pH (8,5) z důvodu, abychom minimalizovali možnost destabilizace suspenzí vedoucí k jejich srážení.

4.8 Vyhodnocení mikrostruktury tepelně zpracovaných vzorků

Pro zjištění hustoty slinutých fólií byla použita Archimédova metoda. Vážení byla provedena na analytické váze Denver Instrument SI-234 s přesností měření na 0,0001 g. Váha byla vybavena soustavou Density Kit pro měření hustoty. Pro vážení v kapalině byla jako kapalně médium použita deonizovaná voda s přidáním smáčedla. Pro výpočet relativní hustoty materiálů byla použita teoretická hustota pro tetragonální oxid zirkoničitý $\rho_{\text{teor}} = 6,08 \text{ g/cm}^3$. Relativní hustotu vypočteme pomocí Archimédova zákona dle rovnice (16):

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{m_s \cdot \rho_{\text{teor}}}{m_{\text{nas}} - m_{\text{arch}}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 \quad (16)$$

kde ρ_{rel} je relativní hustota materiálu vyjádřená v procentech hustoty hutného materiálu, m_s je hmotnost vysušeného vzorku, ρ_{teor} je hustota hutného materiálu vzorku, m_{nas} je hmotnost vzorku nasyceného kapalinou, m_{arch} je Archimédova hmotnost nasyceného vzorku a $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ je hustota vody při teplotě měření.

Distribuce velikosti pórů ve vzorcích po odstranění pojiva byla zkoumána pomocí rtuťové porozimetrie (PoreMaster 60, Quantachrome, USA). Jedná se o metodu, která je založena na zvyšování tlaku nesmáčivé intruzní kapaliny (rtuti) a postupném zaplňování pórů od největších po nejmenší. S narůstajícím tlakem klesá poloměr pórů, které mohou být rtutí zaplněny. Distribuce velikosti pórů byla vypočtena z vtlačeného objemu při daném tlaku podle Washburnovy rovnice (17):

$$d = \frac{-4\gamma \cdot \cos\theta}{p} \quad (17)$$

kde d je průměr póru, p je působící tlak, γ je povrchové napětí rtuti a θ je kontaktní úhel rtuti.

Mikrostruktura vzorků (velikost zrn, stav povrchu atp.) byla pozorována pod skenovacím elektronovým mikroskopem. Abychom mohli vzorky pozorovat pomocí elektronového mikroskopu, musí být zajištěna jejich vodivost. Té u nevodivých vzorků dosáhneme nanesením tenké vrstvy vodivého materiálu na povrch vzorku, např. uhlíku. V našem případě byla tloušťka nauhličené vrstvy 15 nm. Po nauhličení byly výsledné mikrostruktury slinutých vzorků pozorovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu SEM (Verios 460L, ThermoFisher Scientific, Česká republika).

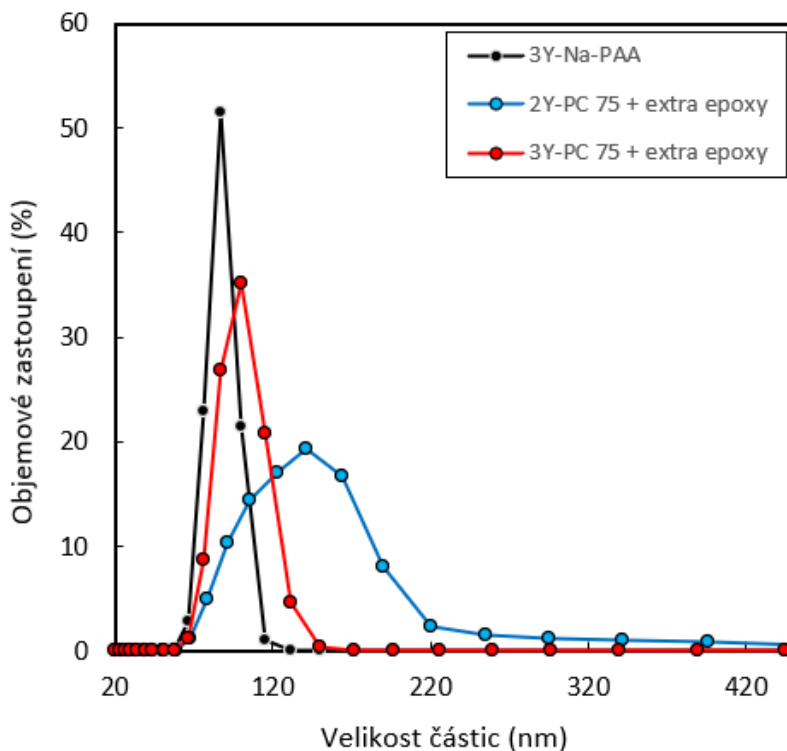
Pro analýzu fázového složení byla použita rentgenová difrakční analýza (RTG) v Bragg-Brantanově konfiguraci (Rigaku SmartLab 3kW, Rigaku, Japonsko). Bylo použito záření Cu K α . Difrakce byly zaznamenány v rozsahu (2θ) od 10° do 90°. Kvantifikace obsahu jednotlivých fází oxidu zirkoničitého byla provedena Rietveldovou analýzou (t-ZrO $_2$ ICSD kód 79197, m-ZrO $_2$ ICSD kód 89426 a c-ZrO $_2$ kód 89429). Rietveldova analýza byla provedena v softwaru PDXL2 (verze PDXL 2.8.3.0, Rigaku, Japonsko).

Na získaných mikrostrukturách byla lineární průsečíkovou metodou (ASTM E1382 - 97 (2015)) vypočtena střední velikost zrn. U této metody se určuje velikost zrn pomocí úsečky a počtu zrn, která do úsečky zasahují. Sečteme všechna zrna na úsečce a pomocí známé délky úsečky, při známém zvětšení získáme průměrný počet úseků. Zrna ve struktuře mohou být deformována v jednom směru. Z toho důvodu bylo pro vyhodnocení použito 6 úseček (3 ve směru vertikálním a 3 ve směru horizontálním). V našem případě byly hodnoty naměřeny na minimálně čtyřech mikrostrukturách pro danou slinovací teplotu. Hodnocený soubor tedy obsahoval minimálně 400 zrn. Interval spolehlivosti byly vypočítány pomocí jednotlivých hodnot měřených zrn. Průměrná velikost zrna byla vynásobena faktorem 1,56 jako korekce na polohu řezu.

U všech vzorků byla spočtena velikost smrštní, ke kterému došlo během tepelného zpracování. Smrštní bylo spočteno z rozměrů naměřených po vysušení a následně slinování vzorků. Průměrná velikost smrštní byla stanovena na 30,3 %.

5 Výsledky a diskuze

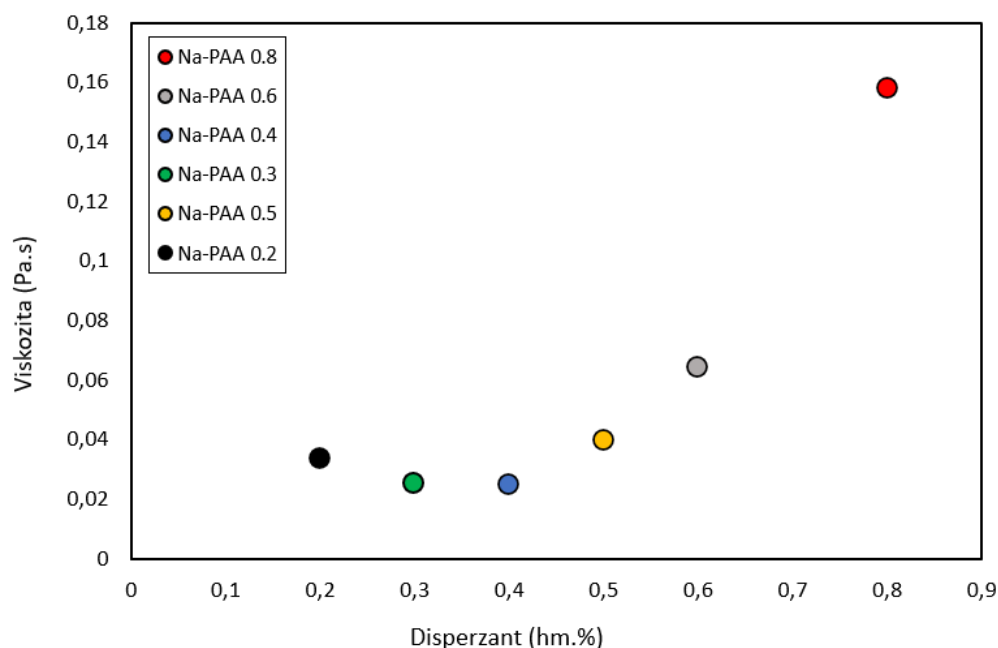
Suspenze stabilizované sodným disperzantem Na-PAA měly menší velikost částic než suspenze stabilizované disperzantem amonným (PC 75), a to jak v případě 2Y, tak 3Y prášku. Střední velikost částic v případě suspenzí stabilizovaných pomocí Na-PAA byla 87 nm. V případě stabilizace pomocí PC 75 byla střední velikost částic 100 nm pro 3Y prášek a 142 nm v případě prášku 2Y. Distribuce velikosti částic jsou znázorněny na Obr.21.



Obr.21 – Distribuce velikosti částic v keramických suspenzích po mletí

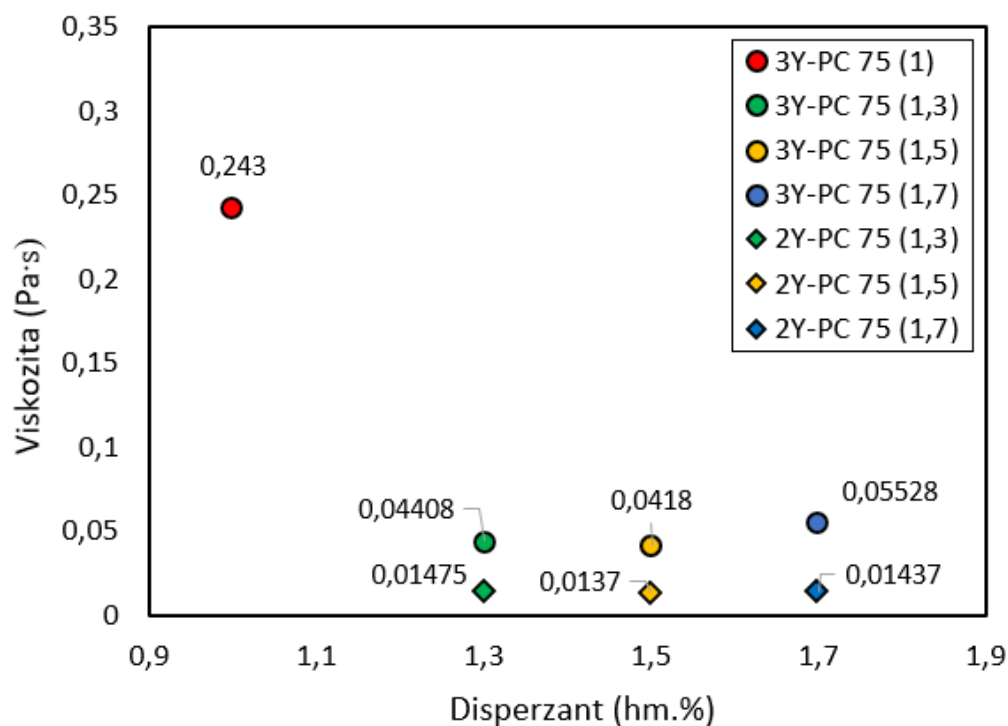
I přesto, že hodnoty distribuce velikosti částic dosáhly lepších výsledků v případě použití sodného disperzantu Na-PAA, byl pro další přípravu tenkých keramických pásek použit i amonný disperzant PC 75. Hlavním důvodem byly výsledky předchozího výzkumu na Al_2O_3 páskách [12], kde Na^+ ionty z disperzantu Na-PAA způsobily změny ve struktuře a vlastnostech tenkých pásek.

Abychom získali dobře dispergovanou suspenzi s nízkou viskozitou a vysokým objemovým plněním, bylo nutné zvolit vhodný disperzant a určit jeho množství. Optimální množství disperzantu bylo stanoveno za pomoci reologických měření. Na obrázku 22 vidíme vliv množství disperzantu Na-PAA na suspenzi s plněním 31 obj.%. Nejnižší viskozity bylo dosaženo při použití 0,3 hm.% Na-PAA (počítáno na hmotnost prášku). Suspenze s tímto množstvím disperzantu byly použity pro výrobu tenkých fólií.



Obr.22 – Vliv rozdílného množství disperzantu Na-PAA na viskozitu suspenze 3Y-ZrO₂ s objemovým plněním 31 %

V případě amonného disperzantu bylo nejnižší viskozity dosaženo při použití 1,5 hm.% PC 75, a to jak pro suspenze 3Y-ZrO₂, tak 2Y-ZrO₂. Z obrázku 23 je zřejmé, že ZrO₂ systémy stabilizované menším množstvím yttria vykazují nižší hodnoty viskozity. Důvodem je větší velikost částic v 2Y suspenzích, což má za následek slabší interakce mezi hrubšími částicemi, tedy vyšší tekutost suspenzí.



Obr.23 – Vliv rozdílného množství disperzantu PC 75 na viskozitu suspenze 3Y-ZrO₂ a 2Y-ZrO₂ s objemovým plněním 31 %

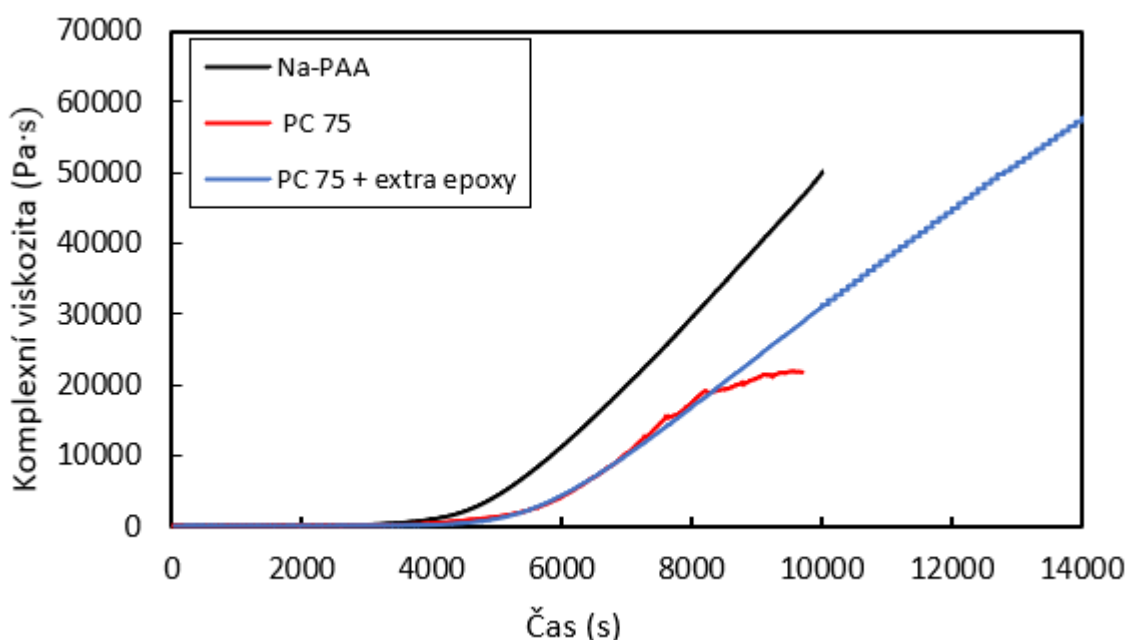
Účinek disperzantů na gelování suspenzí byl popsán pomocí reologického měření v oscilačním módu. Obrázek 24 znázorňuje časovou závislost komplexní viskozity po přidání tvrdidla do suspenze. Časová závislost při 23 °C byla popsána Hillovou rovnicí [68]:

$$|\eta^*(t)| = |\eta^*(\infty)| \frac{t^n}{t^n + \theta^n} \quad (18)$$

kde $\eta^*(\infty)$ je konečná hodnota komplexní viskozity gelu, θ je poloviční doba gelace, pro kterou $|\eta^*(t)| = |\eta^*(\infty)|/2$ a n je koeficient vzhledem ke sklonu tečny v poloviční době gelace θ . Pomocí analýzy gelační křivky jsme mohli určit dobu zpracování (tj. dobu nečinnosti suspenze před začátkem polymerace), konečnou (rovnovážnou) viskozitu a celkovou dobu gelace, viz tabulka 6.

Systém stabilizovaný Na-PAA byl charakterizován nejkratší dobou zpracování (68 minut), rovnovážná hodnota komplexní viskozity dosáhla 71 kPa·s s dobou gelace přibližně 2,5 hodiny. Stabilizace suspenzí pomocí disperzantu PC 75 vedla k prodloužení doby zpracování na 80 minut a k výrazně nižším hodnotám komplexní viskozity 24 kPa·s. Doba zpracování byla definována jako období mezi přidáním tvrdidla do suspenze a časovým bodem, kdy komplexní viskozita dosáhla hodnoty 1000 Pa·s. Tento negativní účinek disperzantu PC 75 eliminujeme zvýšením původního množství epoxidové pryskyřice (EGDGE) o 25 % z původní dávky. Tím dosáhneme vyšší komplexní viskozity 78 kPa·s a získáme lepší manipulační pevnost odlité pásky oproti ostatním systémům. Zároveň se prodlouží doba polymerace na 3 hodiny.

Gelační křivky byly stanoveny jen pro suspenze stabilizované 3 mol.% Y_2O_3 . V případě 2Y-ZrO₂ předpokládáme stejné chování z důvodu, že největší vliv hraje množství disperzantu a objemové plnění suspenzí, které zůstává u suspenzí použitých pro výrobu tenkých fólií stejné jak pro 2Y, tak pro 3Y suspenze.

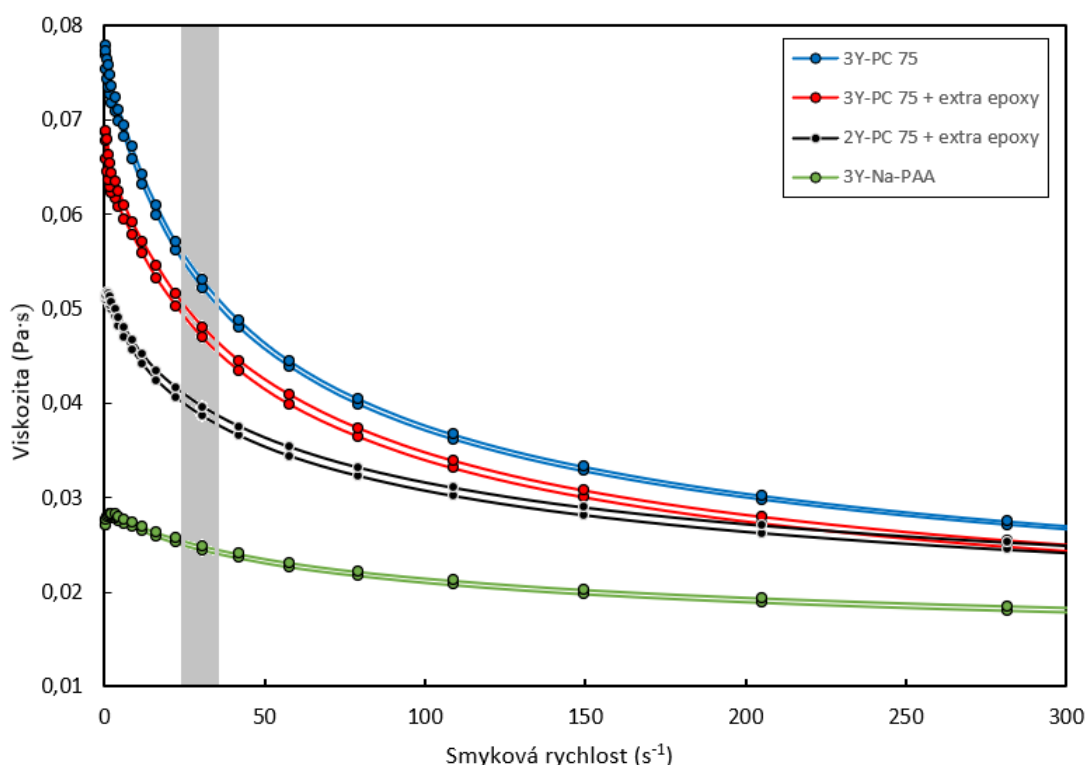


Obr.24 – Časová závislost komplexní viskozity během polymerace ZrO₂ suspenzí

Tabulka 6 – Parametry polymeračního procesu odvozené z Hillovy rovnice

Disperzant	Doba zpracování (min)	Rovnovážná viskozita (kPa·s)	Doba polymerace (min)
Na-PAA	68	71	142
PC 75	80	24	120
PC 75 + extra epoxy	83	78	185

Výsledky reologických měření v režimu ustáleného smyku pro ideální množství disperzantu jsou znázorněny na obrázku 25. Suspenze stabilizované disperzantem Na-PAA měly nejnižší viskozitu ze všech testovaných systémů a naměřené hodnoty viskozity se pohybovaly pod 0,03 Pa·s v celém rozsahu měření ($1-1000 \text{ s}^{-1}$). Suspenze 3Y se stejným objemovým plněním (31 %) stabilizované PC 75 a PC 75 + extra epoxy (přídavek 25 % epoxydové pryskyřice EGDGE oproti původnímu dávkování) vykazovaly vyšší viskozitu. Viskozity se pohybovaly v rozmezí 0,05-0,06 Pa·s při smykových rychlostech okolo 30 s^{-1} , což zhruba odpovídá smykové rychlosti při odlévání pásky s roztečí $300 \mu\text{m}$ a rychlostí posuvu tapecasteru $9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Suspenze 2Y stabilizované PC 75 s přídavkem epoxydové pryskyřice dosahovaly viskozity 0,04 Pa·s při stejných smykových rychlostech.



Obr.25 – Průběhové křivky mletých ZrO_2 suspenzí s objemovým plněním 31 %. Šedě je zvýrazněna oblast smykových rychlostí použitých při odlévání pásky.

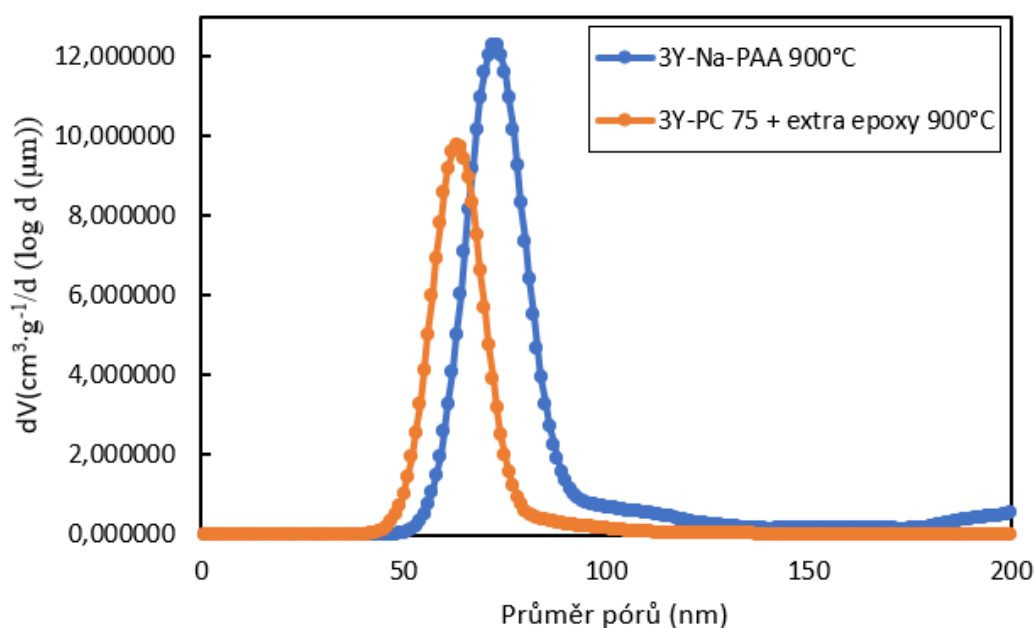
Během sušícího procesu fólie nepraskaly, ale docházelo k jejich zvlnění, viz Obr.26.



Obr.26 – Zvlnění pásky po vysušení

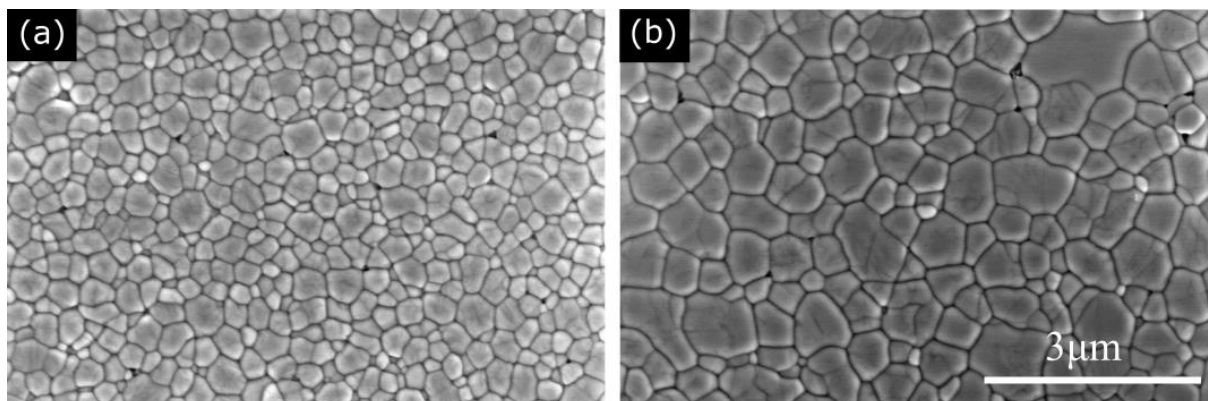
Pojiva ze systému byla odstraněna při 900 °C. Při žihání nedocházelo k praskání pásek. Distribuce velikosti pórů v páskách po sušení a žihání na 900 °C je znázorněna na obrázku 27. Z grafu je zřejmé, že velikost pórů po žihání je větší v případě pásek s disperzantem Na-PAA. Průměrná velikost pórů pro disperzant Na-PAA byla 73 nm, respektive 63 nm pro PC 75. Hrubnutí pórů souvisí s nehomogenní distribucí keramických částic v „green body“. U vzorků PC 75 docházelo k jejich „naslinutí“, na rozdíl od vzorků Na-PAA, kde se projevil vliv Na^+ iontů, které způsobily horší slinovatelnost a docházelo k zhrubnutí velikosti pórů.

Následně byly vzorky slinovány mezi safírovými deskami, které zajistily jejich rovinnost.

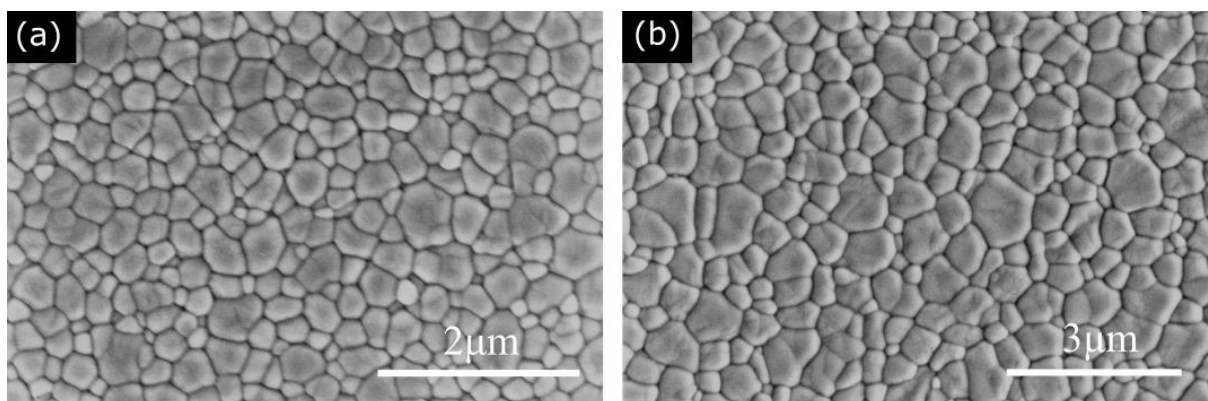


Obr.27 – Distribuce velikosti pórů po žihání na 900 °C

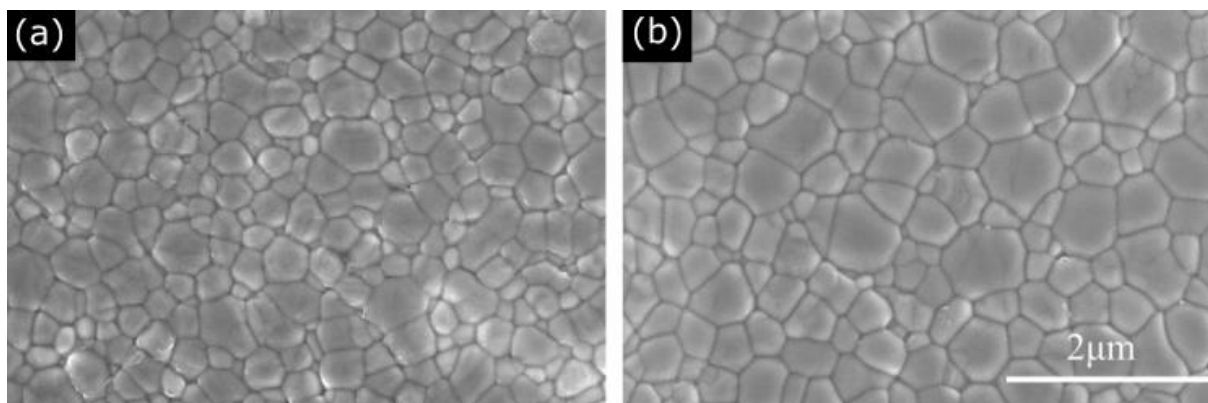
Výsledné mikrostruktury vzorků získané z elektronového mikroskopu jsou znázorněny na obrázcích 28-30. Na mikrostrukturách byly změřeny průměrné velikosti zrna, viz tabulka 9.



Obr.28 – Mikrostruktura vzorku 3Y-Na-PAA slinutého při (a) 1450 °C, (b) 1550 °C



Obr.29 – Mikrostruktura vzorku 3Y-PC 75+extra epoxy slinutého při (a)1450 °C, (b)1550 °C



Obr.30 – Mikrostruktura vzorku 2Y-PC 75+extra epoxy slinutého při (a)1450 °C, (b)1500 °C

Relativní hustoty vzorků slinovaných při teplotách 1450 °C a 1550 °C jsou uvedeny v tabulce 7. Vzorky 3Y-Na-PAA dosáhly po slinování nižší hustoty než vzorky 3Y-PC 75. Průměrné hodnoty relativních hustot vzorků 3Y-Na-PAA a 3Y-PC 75 slinovaných při 1450 °C byly 99,19 %, respektive 99,42 %. Rozdíl v relativních hodnotách by mohl být způsoben horší slinovatelností ZrO₂ keramiky se stopami sodíku. Z původního složení suspenzí, jsme zjistili, že vzorky 3Y-Na-PAA obsahovaly 0,065 hm.% sodíku.

V práci Liu a kol. [69] bylo popsáno, že i malé množství iontů Na^+ může bránit slinování. Kromě toho bylo zjištěno, že ionty sodíku v koncentraci vyšší než 0,81 hm.% zlepšily stabilitu tetragonální fáze. Stabilizační účinek iontů Na^+ byl přičítán obsazením volných míst v ZrO_2 , což bránilo $t \rightarrow m$ transformaci.

Předpokládali jsme, že i nižší koncentrace než 0,81 hm.% iontů Na^+ mohou ovlivnit slinování ZrO_2 keramiky. Průměrné hodnoty relativních hustot obou typů vzorků (3Y-Na-PAA a 3Y-PC 75) slinovaných při 1550 °C, byly nižší ve srovnání se vzorky slinutými na 1450 °C. U vzorků 2Y-PC 75 + extra epoxy slinutých na 1450 °C jsme zkoumali vliv rozdílného objemového plnění suspenzí na výsledné relativní hustoty, viz tabulka 8. Nejvyšších relativní hustoty 99,16 % bylo dosaženo u vzorků s objemovým plněním 30 %. Se vzrůstajícím objemovým plněním suspenze docházelo k poklesu relativní hustoty. Důvodem je souvislost tekutosti systému s objemovým plněním suspenzí. Předpokládáme, že v řídkých systémech (s nižším objemovým plněním) se částice mohou uspořádat ještě v průběhu tuhnutí, naopak v hustých (přeplněných) systémech již není částicím umožněn vzájemný pohyb při gelaci a sušení.

Tabulka 7 – Relativní hustoty vzorků pro objemové plnění (31 %)

Vzorek	Hustota (%)
3Y-Na-PAA 1450 °C	99,19±0,12
3Y-Na-PAA 1550 °C	99,01±0,10
3Y-PC 75 + extra epoxy 1450 °C	99,42±0,05
3Y-PC 75 + extra epoxy 1550 °C	99,29±0,06
2Y-PC 75 + extra epoxy 1450 °C	99,07±0,30

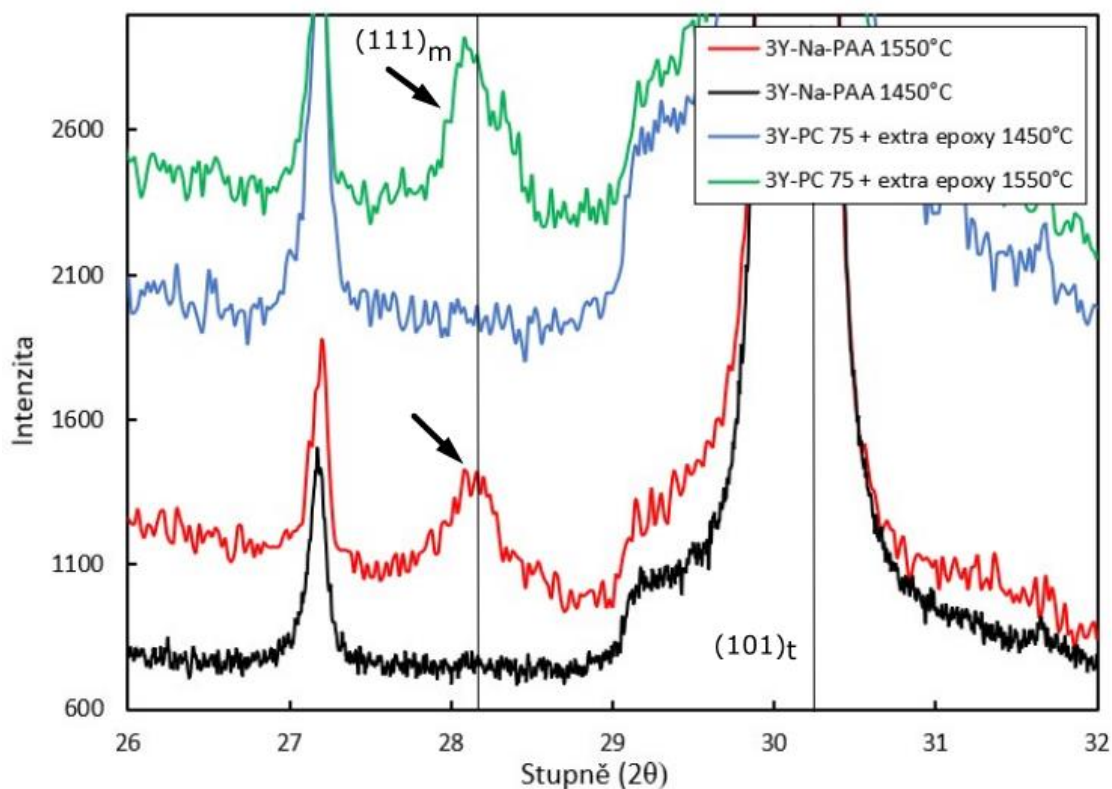
Tabulka 8 – Relativní hustoty pro 2Y-PC75 + extra epoxy 1450 °C s rozdílným objemovým plněním

Objemové plnění suspenze (obj.%)	Hustota (%)
30	99,16±0,09
31	99,07±0,30
33	98,76±0,20
35	98,56±0,38

Hodnoty hustoty jsou uvedeny s intervaly spolehlivosti $\alpha = 0,05$

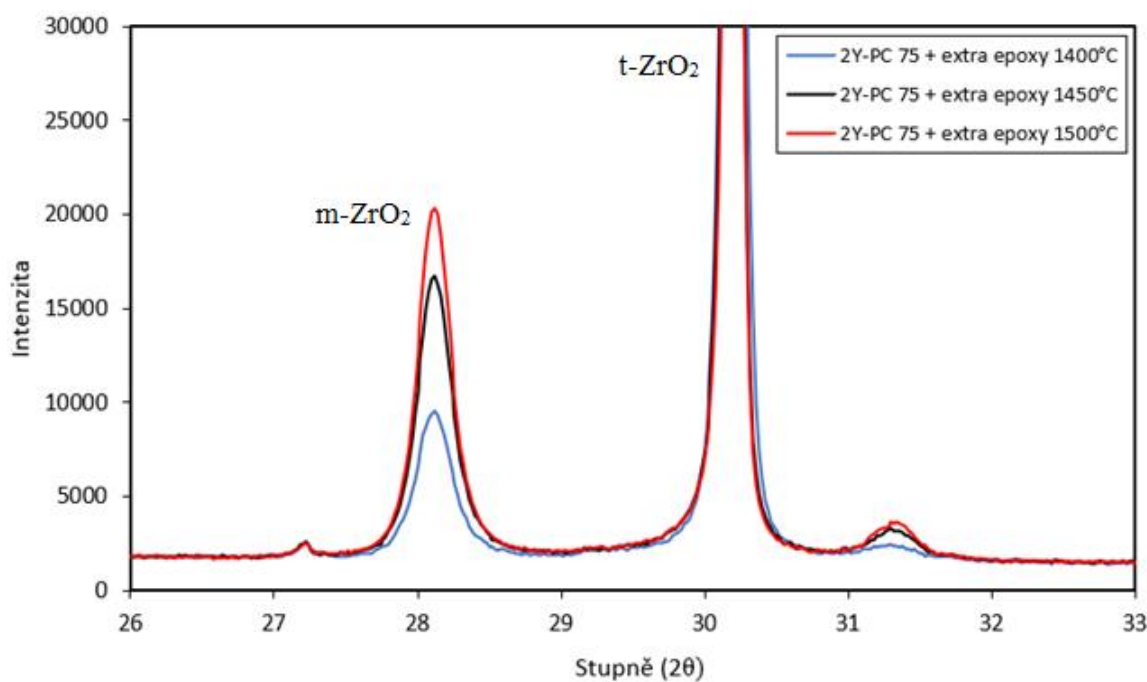
Výsledky rentgenové difrakční analýzy vzorků 3Y- ZrO_2 jsou vykresleny na Obr. 31 a pro 2Y- ZrO_2 na Obr. 32. U 3Y vzorků slinutých na 1550 °C vidíme kromě tetragonálního píku $(101)_t$ i pík monoklinický $(111)_m$. Obsah monoklinické fáze se u těchto vzorků přiblížil k 1 hm.%. Výskyt monoklinické fáze (především na povrchu vzorku) lze připsat průměrné velikosti zrn, která se pro slinovací teploty 1550 °C pohybovala okolo 800 nm, což jsou hodnoty blízké kritické velikosti zrna pro 3Y-TZP keramiku [33]. U těchto vzorků bylo detekováno i malé množství fáze kubické. Vývoj kubické fáze v 3Y-TZP keramice lze vysvětlit ionty Y^{3+} , které segregují podél hranic zrn [70]. Intenzity kubických difrakcí byly příliš nízké na to, abychom je mohli kvantifikovat a následně porovnat množství kubické fáze ve vzorcích s disperzanty Na-PAA a PC 75. Vzhledem k tomu, že monoklinická i kubická fáze mají nižší hustotu než fáze tetragonální, může být rozdíl ve výsledných hustotách vzorků slinovaných na 1450 °C a 1550 °C přisouzen právě malému množství monoklinické a kubické fáze ve struktuře, jelikož pro výpočet relativních hustot byla použita konstantní teoretická hustota pro čistou tetragonální fázi $\rho_{\text{teor}} = 6,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Bylo zjištěno, že mezi vzorky 3Y-Na-PAA a 3Y-PC 75 jsou velmi malé rozdíly v průměrné velikosti zrn (tabulka 9). Proto předpokládáme, že ionty Na^+ výrazně neovlivnily růst zrn.



Obr.31 – Rentgenová difrakční analýza 3Y-ZrO₂ pásek slinutých na 1450 °C a 1550 °C

Ve struktuře 2Y vzorků se vyskytuje větší množství monoklinické fáze než v případě 3Y. Množství monoklinické fáze roste se zvyšující se teplotou slinování. Při slinovací teplotě 1400 °C se ve struktuře vyskytuje 15 % monoklinické fáze, při 1450 °C je obsah m-ZrO₂ 20 % a při teplotě 1500 °C 25 %. Vyšší teplota slinování má za následek růst zrn. V případě, že velikost zrna přesáhne kritickou hodnotu, yttrium již není schopno udržet systém v tetragonální fázi a dojde k samovolné t→m fázové transformaci.



Obr.32 - Rentgenová difrakční analýza 2Y-ZrO₂ pásek slinutých na 1400 °C, 1450 °C a 1500 °C

Biaxiální pevnosti testovaných fólií jsou uvedeny v tabulce 9. Odpovídající grafy Weibullový biaxiální pevnosti jsou znázorněny na obrázku 33. Vzorky s disperzantem Na-PAA dosáhli nejnižších Weibullových pevností: 1067 MPa a 1239 MPa pro vzorky slinuté na 1450 °C, respektive 1550 °C. Vyšších pevností bylo dosaženo u vzorků 2Y-PC 75 + extra epoxy. A to 1243 MPa při slinovací teplotě 1400 °C, 1464 MPa při 1450 °C a 1547 MPa při 1500 °C. Nejvyšší hodnoty biaxiální pevnosti vykazovaly vzorky 3Y-PC 75 + extra epoxy, u kterých bylo dosaženo Weibullový pevnosti 1770 MPa a 1806 MPa pro slinovací teploty 1450 °C, respektive 1550 °C.

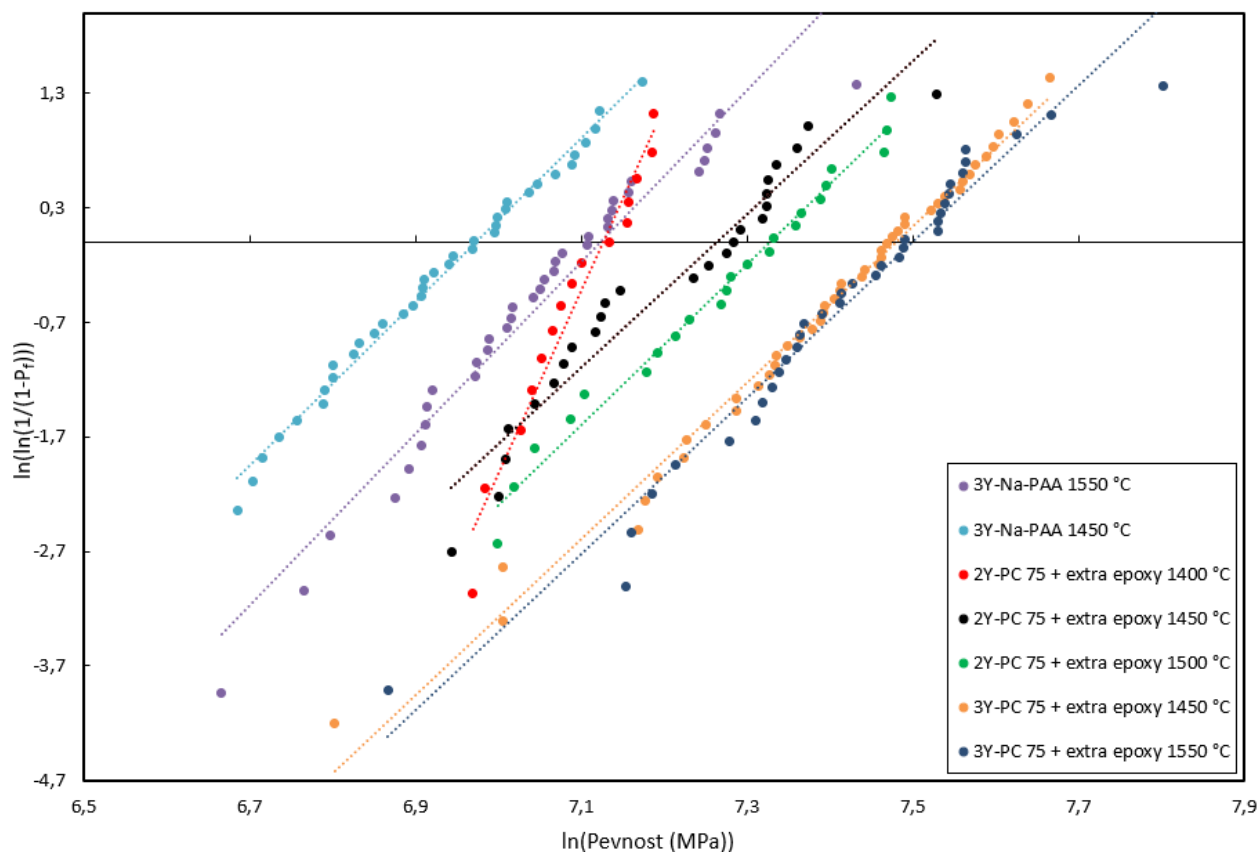
Růst biaxiálních pevností se zvyšující se slinovací teplotou je zapříčiněn růstem zrn v mikrostruktuře, které po překročení kritické velikosti zrna podstoupí t→m transformaci, což má za následek zvýšení pevnosti.

Nížší pevnost fólií 2Y-PC 75 ve srovnání s 3Y-PC 75 může být způsobena vyšším podílem monoklinické fáze ve struktuře.

Tabulka 9 – Biaxiální pevnosti ZrO₂ fólií a průměrná velikost zrn

Druh prášku	Disperzant a slinovací teplota [°C]	Počet vzorků [ks]	Průměrná pevnost [MPa]	Weibullová pevnost [MPa]	Velikost zrna [nm]
3Y	Na-PAA 1450	40	1054±51	1067	427±18
3Y	Na-PAA 1550	36	1202±63	1239	790±47
3Y	PC75 1450	47	1655±78	1770	406±17
3Y	PC75 1550	35	1689±95	1806	816±52
2Y	PC75 1400	15	1206±45	1243	363±15
2Y	PC75 1450	26	1261±105	1464	423±17
2Y	PC75 1500	24	1412±109	1547	562±29

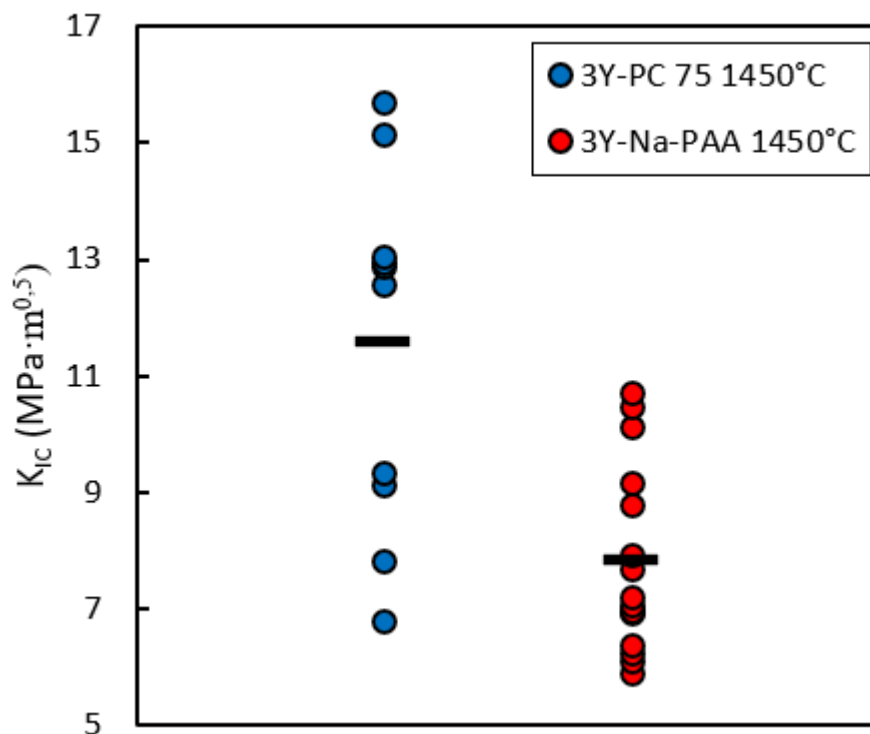
Hodnoty průměrné pevnosti a velikosti zrn jsou uvedeny s intervaly spolehlivosti $\alpha = 0,05$



Obr.33 – Weibullový grafy biaxiální pevnosti

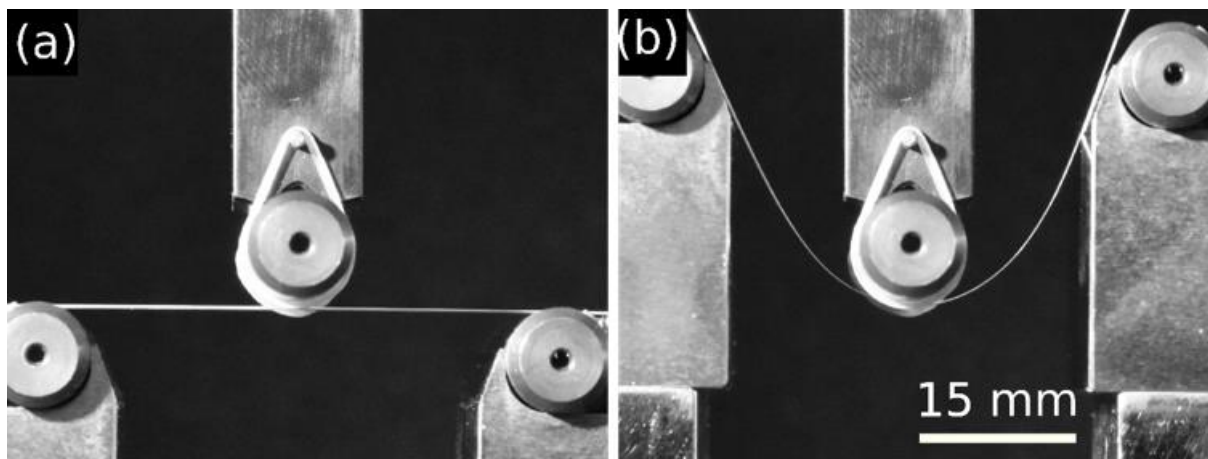
Výrazný rozdíl v biaxiálních pevnostech mezi vzorky 3Y-Na-PAA a 3Y-PC 75 lze připsat rozdílné lomové houževnatosti vzorků. Lomové houževnatosti vzorků 3Y-Na-PAA a 3Y-PC 75 slinutých na 1450 °C jsou graficky porovnány na Obr. 34. Průměrná hodnota K_{IC} pro vzorky 3Y-Na-PAA byla 7,8 MPa·m^{0,5}, zatímco u vzorků 3Y-PC 75 bylo dosaženo průměrné hodnoty K_{IC} 12,3 MPa·m^{0,5}.

Podle Liu a kol. [69], mohly sodíkové ionty Na⁺ zabírat volná místa v ZrO₂, a bránit tak t→m transformaci. Přítomnost iontů Na⁺ ve struktuře tedy měla nepříznivý vliv na lomovou houževnatost keramiky 3Y-Na-PAA. Tento účinek vysvětluje vyšší citlivost vzorků 3Y-Na-PAA na růst zrn, což způsobí větší posun mezi křivkami u vzorků 3Y-Na-PAA slinutých na 1450 °C a 1550 °C oproti vzorkům 3Y-PC 75 slinutým na stejné teploty.

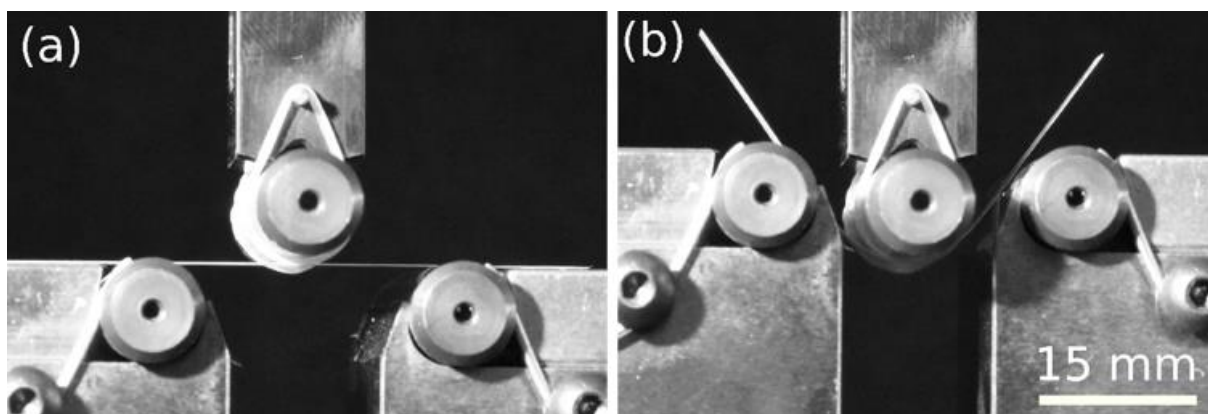


Obr.34 – Lomová houževnatost vzorků 3Y-Na-PAA a 3Y-PC 75 slinovaných na 1450 °C. Průměrná hodnota lomové houževnatosti vyznačena černou úsečkou.

Pružnost vzorků byla testována v 3-bodovém ohybu. Pro zkoušku byly použity 3Y-ZrO₂ fólie stabilizované disperzantem PC 75 + extra epoxy z toho důvodu, že u těchto fólií bylo dosaženo nejvyšších hodnot pevnosti. Slinuté vzorky o tloušťce 75 μm byly ohnuty až do selhání. Pro testování byly použity dvě rozdílné vzdálenosti podpor – 50 mm (Obr. 35) a 30 mm (Obr. 36). Vzorky testované při rozpětí podpor 50 mm byly protlačeny mezerou bez poškození. Bylo vypočteno, že lze dosáhnout poloměru ohybu $r = 25$ mm. K porušení vzorku došlo při rozpětí podpor 30 mm a bylo dosaženo maximálního průhybu 10,5 mm (viz Obr. 36).



Obr.35 – Zkouška pevnosti v ohybu na ZrO_2 pásce s tloušťkou $75\ \mu\text{m}$ a rozpětím podpor 50 mm, (a) před zatížením (b) maximální průhyb



Obr.36 – Zkouška pevnosti v ohybu na ZrO_2 pásce s tloušťkou $75\ \mu\text{m}$ a rozpětím podpor 30 mm, (a) před zatížením (b) maximální průhyb

6 Závěr

Cílem diplomové práce bylo vytvořit rešerši shrnující poznatky o vlastnostech oxidu zirkoničitého, přípravě tenkých keramických fólií metodou tape casting a hodnocení mechanických vlastností keramických materiálů se zaměřením na hodnocení mechanických vlastností tenkých pásek.

Experimentální část diplomové práce se zabývala přípravou suspenzí a jejich následným zpracováním metodou epoxy-gel tape casting. Pro přípravu suspenzí byly použity ZrO_2 prášky stabilizované 2 mol.% a 3 mol.% Y_2O_3 s velikostí částic přibližně 100 nm a objemovým plněním 31 %. Suspenze byly stabilizovány pomocí dvou disperzantů (amonného PC 75 a sodného Na-PAA) u nichž byl pozorován jejich vliv na vlastnosti slinutých fólií. Sodný disperzant Na-PAA negativně ovlivnil mechanické vlastnosti fólií. U amonného disperzantu PC 75 bylo dosaženo na 3Y- ZrO_2 fóliích s tloušťkou 190 μm biaxiální Weibullovovy pevnosti 1806 MPa. Flexibilita fólií byla demonstrována pomocí zkoušky v 3-bodovém ohybu. Pro zkoušku byly použity 3Y- ZrO_2 fólie s tloušťkou 75 μm stabilizované disperzantem PC 75. Maximálního průhybu 10,5 mm bylo dosaženo při rozpětí podpor 30 mm. Při vzdálenosti podpor 50 mm byly vzorky protlačeny mezerou bez poškození.

Vyvinutá metoda epoxy-gel tape casting představuje novou možnost zpracování vysoce pevných a pružných keramických fólií s aplikací pro pružné keramické membrány a jiné pružné keramické členy pro prostředí s vysokým korozním potenciálem.

Odolnost keramických fólií v případě únavového namáhání fólií je v současné době předmětem intenzivního výzkumu.

7 Bibliografie

- [1] PRIBYL, R., P. STASTNY a M. PAZDERKA. Properties of MgAl₂O₄ doped alumina barrier layers for dielectric barrier discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2020, **53**(50), [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/abb0ba/meta>
- [2] ZEMANEK, M., R. PRIBYL a J. KELAR. Electrical properties of alumina-based ceramic barrier layers for dielectric barrier discharge. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2019, **28**(7), [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/ab28fa/meta>
- [3] ARYAL, Makunda, Stephen ALLISON, Kathy OLENICK a Firouzeh SABRI. Flexible thin film ceramics for high temperature thermal sensing applications. *Optical Materials* [online]. 2020, **100** [cit. 2021-04-24]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2020.109656
- [4] BEDJAOUI, M., J. AMIRAN, S. POULET, N. LOPEZ a J. ROUCHOU. Handling of glass and ceramic ultrathin substrates for flexible thin film batteries. *International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC)* [online]. 2018, (), 238-242 [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: doi:10.23919/ICEP.2018.8374711.
- [5] BASU, Bikramjit, Jozef VLEUGELS a Omer BIEST. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, **366**(2), 338-347 [cit. 2021-04-24]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2003.08.063
- [6] DENRY, I a J KELLY. State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials* [online]. 2008, **24**(3), 299-307 [cit. 2021-02-13]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2007.05.007
- [7] LIN, Jyung-Dong a Jenq-Gong DUH. Fracture toughness and hardness of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2003, **78**(1), 253-261 [cit. 2021-04-25]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/S0254-0584(02)00327-9
- [8] WACHTMAN, J., W. CANNON a M. MATTHEWSON. *Mechanical properties of ceramics*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2009. ISBN 9780471735816.
- [9] HOTZA, D. a P. GREIL. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1995, **202**(1-2), 206-217 [cit. 2019-05-16]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/0921-5093(95)09785-6
- [10] JABBARI, M., R. BULATOVA, A.I.Y. TOK, C.R.H. BAHL, E. MITSOULIS a J.H. HATTEL. Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2016, **212**(1), 39-61 [cit. 2019-05-11]. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2016.07.011
- [11] KRISTOFFERSSON, A., E. RONCARI a C. GALASSI. Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 1998, **18**(14), 2123-2131 [cit. 2021-04-25]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(98)00165-4

- [12] STASTNY, Premysl, Zdenek CHLUP, Klara CASTKOVA a Martin TRUNEC. High strength alumina tapes prepared by gel-tape casting method. *Ceramics International* [online]. 2021, **47**(5), 6988-6995 [cit. 2021-04-17]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.11.048
- [13] OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK. *SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY* [online]. In: . [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/02_Metalurgicke_inzenyrstvi/17_Specialni_keramicke_materialy/Ovcacikova_Specialni_keramicke_materialy.pdf?fbclid=IwAR0IaxYUno8b1qEb_PZM2x3Li0gaYd8Lxw5gvgwwSCSF838HZ6r7c3Mleqs
- [14] KUSIOROWSKI, Robert. MgO-ZrO₂ refractory ceramics based on recycled magnesia-carbon bricks. *Construction and Building Materials* [online]. 2020, **231**(-), - [cit. 2020-11-24]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117084
- [15] FEIGHERY, Alan. *Zirconia-based electroceramic materials for SOFC applications*. AAT 10166333. Ann Arbor, 1999. ISBN 9781369206937. Dissertation. University of St. Andrews (United Kingdom).
- [16] KIM, Bongjun, Seonpil JANG, Pradyumna PRABHUMIRASHI, Michael GEIER, Mark HERSAM a Ananth DODABALAPUR. Low voltage, high performance inkjet printed carbon nanotube transistors with solution processed ZrO₂ gate insulator. *Applied Physics Letters* [online]. 2013, **103**(8), [cit. 2020-11-24]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4819465
- [17] NORFAUZI, T, AB HADZLEY, UAA AZLAN, AA AFUZA, MM FAIZ a MF NAIM. Fabrication and machining performance of ceramic cutting tool based on the Al₂O₃-ZrO₂-Cr₂O₃ compositions. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2019, **8**(6), 5114-5123 [cit. 2020-11-24]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2019.08.034
- [18] CHEN, Yen-Wei, Joelle MOUSSI, Jeanie DRURY a John WATAHA. Zirconia in biomedical applications. *Expert Review of Medical Devices* [online]. 2016, **13**(10), 945-963 [cit. 2020-11-24]. ISSN 1743-4440. Dostupné z: doi:10.1080/17434440.2016.1230017
- [19] STEFANIC, Martin, Kristoffer KRNEL, Irena PRIBOSIC a Tomaz KOSMAC. Rapid biomimetic deposition of octacalcium phosphate coatings on zirconia ceramics (Y-TZP) for dental implant applications. *Applied Surface Science* [online]. 2012, **258**(10), 4649-4656 [cit. 2020-11-24]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.048
- [20] ROSENTRITT, Martin, Carola KOLBECK, Gerhard HANDEL, Sibylle SCHNEIDER-FEYRER a Michael BEHR. Influence of the fabrication process on the in vitro performance of fixed dental prostheses with zirconia substructures. *Clinical Oral Investigations* [online]. 2011, **15**(6), 1007-1012 [cit. 2020-11-24]. ISSN 1432-6981. Dostupné z: doi:10.1007/s00784-010-0469-8
- [21] OStanin, S., A. ERNST, L. SANDRATSKII et al. Mn-Stabilized Zirconia: From Imitation Diamonds to a New Potential High- T C Ferromagnetic Spintronics Material. *Physical Review Letters* [online]. 2007, **98**(1), [cit. 2020-11-24]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.98.016101
- [22] LUGHI, Vanni a Valter SERGO. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials* [online]. 2010, **26**(8), 807-820 [cit. 2021-02-13]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2010.04.006

- [23] KELLY, J a I DENRY. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview☆. *Dental Materials* [online]. 2008, **24**(3), 289-298 [cit. 2021-04-05]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2007.05.005
- [24] *Oxidová keramika* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko technologická v Praze, 2010 [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-8-C.pdf
- [25] PICONI, C., W. BURGER, H.G. RICHTER et al. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. *Biomaterials* [online]. 1998, **19**(16), 1489-1494 [cit. 2021-04-21]. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(98)00064-7
- [26] FASSINA, P., N. ZAGHINI, A. BUKAT, C. PICONI, F. GRECO a S. PIANTELLI. Ytria and Calcia Partially Stabilized Zirconia for Biomedical Applications. RAVAGLIOLI, A. a A. KRAJEWSKI, ed., A. RAVAGLIOLI, A. KRAJEWSKI. *Bioceramics and the Human Body* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992, s. 223-229 [cit. 2021-04-21]. ISBN 978-1-85166-748-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-2896-4_29
- [27] GARVIE, R., C. URBANI, D. KENNEDY a J. MCNEUER. Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics. *Journal of Materials Science* [online]. 1984, **19**(10), 3224-3228 [cit. 2021-04-21]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00549808
- [28] BAN, Seiji, Hideo SATO, Yasuhiko SUEHIRO, Hideo NAKANISHI a Masahiro NAWA. Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and Y-TZP as dental restoratives. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 2008, **87**(2), 492-498 [cit. 2021-04-21]. ISSN 15524973. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.b.31131
- [29] KURTZ, Steven, Sevi KOCAGÖZ, Christina ARNHOLT, Roland HUET, Masaru UENO a William WALTER. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2014, **31**(31), 107-116 [cit. 2020-10-07]. ISSN 17516161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2013.03.022
- [30] NETTLESHIP, I. a R. STEVENS. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)—A review. *International Journal of High Technology Ceramics* [online]. 1987, **3**(1), 1-32 [cit. 2021-04-21]. ISSN 02673762. Dostupné z: doi:10.1016/0267-3762(87)90060-9
- [31] JONES, R.L. Scandia-stabilized zirconia for resistance to molten vanadate-sulfate corrosion. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1989, **39-40**, 89-96 [cit. 2021-04-20]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/0257-8972(89)90044-3
- [32] NASSAU, K. Cubic zirconia: an update. *Gems & Gemology* [online]. 1981, **17**(1), 9-17 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://www.gia.edu/doc/Cubic-Zirconia.pdf>
- [33] TRUNEC, M. Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics. *Ceramics-Silikáty* [online]. 2008, **52**(3), 165 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Martin-Trunec-2/publication/282368627_Effect_of_Grain_Size_on_Mechanical_Properties_of_3Y-TZP_Ceramics/links/596b189a458515e9afaf0c7e/Effect-of-Grain-Size-on-Mechanical-Properties-of-3Y-TZP-Ceramics.pdf
- [34] BRAVO-LEON, Alfonso, Yuichiro MORIKAWA, Masanori KAWAHARA a Merrilea MAYO. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content. *Acta Materialia* [online]. 2002, **50**(18), 4555-4562 [cit. 2021-04-22]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(02)00283-5

- [35] RUIZ, Laurence a Michael READEY. Effect of Heat Treatment on Grain Size, Phase Assemblage, and Mechanical Properties of 3 mol% Y-TZP. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1996, **79**(9), 2331-2340 [cit. 2021-04-22]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08980.x
- [36] CASELLAS, D., J. ALCALÁ, L. LLANES a M. ANGLADA. Fracture variability and R-curve behavior in yttria-stabilized zirconia ceramics. *Journal of Materials Science* [online]. 2001, **36**(12), 3011-3025 [cit. 2021-04-22]. ISSN 00222461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1017923008382
- [37] WANG, J., M. RAINFORTH a R. STEVENS. The Grain Size Dependence of the Mechanical Properties in TZP Ceramics. MERIANI, S. a C. PALMONARI, ed., S. MERIANI, C. PALMONARI. *Zirconia '88* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989, s. 337-366 [cit. 2021-04-23]. ISBN 978-94-010-7005-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-009-1139-0_31
- [38] HOWATT, G., R. BRECKENRIDGE a J. BROWNLOW. FABRICATION OF THIN CERAMIC SHEETS FOR CAPACITORS. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1947, **30**(8), 237-242 [cit. 2019-05-09]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1947.tb18889.x
- [39] MISTLER, R a R MISTLER. TAPE CASTING: AN ENABLING FABRICATION TECHNOLOGY. *Ceramic Industry* [online]. 2000, **150**(7), 27-30 [cit. 2019-05-09]. ISSN 0009-0220. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/26612075/>
- [40] HLINIČAN, Jan. *Tenké a dopované keramické substráty pro plasmové aplikace* [online]. Brno, 2019 [cit. 2021-04-04]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=192930. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojíního inženýrství.
- [41] GONGORA-RUBIO, M.R., P. ESPINOZA-VALLEJOS, L. SOLA-LAGUNA a J.J. SANTIAGO-AVILÉS. Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST). *Sensors and Actuators A: Physical* [online]. 2001, **89**(3), 222-241 [cit. 2021-04-19]. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/S0924-4247(00)00554-9
- [42] YOON, Dang-Hyok a Burtrand LEE. Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications—Part I: Optimization using design of experiments. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2004, **24**(5), 739-752 [cit. 2019-05-11]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(03)00333-9
- [43] YOON, Dang-Hyok a Burtrand LEE. Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications—Part II: Comparison of the properties. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2004, **24**(5), 753-761 [cit. 2019-05-11]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(03)00334-0
- [44] SCHWARTZ, Bernard. Review of multilayer ceramics for microelectronic packaging. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 1984, **45**(10), 1051-1068 [cit. 2019-05-11]. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3697(84)90048-9
- [45] STASTNY, Premysl, Zdenek CHLUP a Martin TRUNEC. Gel-tape casting as a novel method for the production of flexible fine-grained alumina sheets. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(7), 2542-2547 [cit. 2021-04-17]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.042
- [46] JUN-HUI, Xiang, Huang YONG a Xie ZHI-PENG. Study of gel-tape-casting process of ceramic materials. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2002, **323**(1-2), 336-341 [cit. 2021-04-18]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(01)01390-9

- [47] STASTNY, Premysl, Zdenek CHLUP, Dominika KALASOVA, Tomas ZIKMUND, Jozef KAISER a Martin TRUNEC. Epoxy-based gelcasting of machinable hydroxyapatite foams for medical applications. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2018, **101**(8), 3317-3327 [cit. 2019-05-16]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.15523
- [48] KASTYL, Jaroslav, Zdenek CHLUP, Premysl STASTNY a Martin TRUNEC. Machinability and properties of zirconia ceramics prepared by gelcasting method. *Advances in Applied Ceramics* [online]. 2020, **119**(5-6), 252-260 [cit. 2021-04-18]. ISSN 1743-6753. Dostupné z: doi:10.1080/17436753.2019.1675402
- [49] HOTZA, D. a P. GREIL. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1995, **202**(1-2), 206-217 [cit. 2021-04-25]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/0921-5093(95)09785-6
- [50] MAO, Xiaojian, Shunzo SHIMAI, Manjiang DONG a Shiwei WANG. Investigation of New Epoxy Resins for the Gel Casting of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2008, **91**(4), 1354-1356 [cit. 2021-04-18]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02278.x
- [51] JONŠTA, Zdeněk. TECHNICKÉ MATERIÁLY II. *TECHNICKÉ MATERIÁLY II* [online]. 1. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2012, s. 16-29 [cit. 2021-03-16]. ISBN 978-80-248-2574-8. Dostupné z: <http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/TM2/Technicke%20materialy%20II.pdf>
- [52] GOGOTSI, George. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. *Ceramics International* [online]. 2003, **29**(7), 777-784 [cit. 2021-03-16]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/S0272-8842(02)00230-4
- [53] ĆURKOVIĆ, L., A. BAKIĆ, J. KODVANJ a T. HARAMINA. Flexural strength of alumina ceramics: Weibull analysis. *Transactions of FAMENA*. 2010, **34**(1, 3).
- [54] *Flexural Strength Testing of Ceramics and Hardmetals* [online]. Teddington, Middlesex, UK, TW11 0LW: Centre for Materials Measurement and Technology National Physical Laboratory, 1997 [cit. 2021-02-27]. Dostupné z: <https://eprintspublications.npl.co.uk/1564/1/mgpg7.pdf>
- [55] NOHUT, Serkan. A general formulation for strength prediction of advanced ceramics by ball-on-three-balls (B3B)-test with different multi-axial failure criteria. *Ceramics International* [online]. 2012, **38**(3), 2411-2420 [cit. 2021-03-03]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2011.11.007
- [56] FESSLER, H. a D. FRICKER. A Theoretical Analysis of the Ring-On-Ring Loading Disk Test. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1984, **67**(9), 582-588 [cit. 2021-03-03]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19598.x
- [57] MATTHEWSON, M.J. a J.E. FIELD. An improved strength-measurement technique for brittle materials. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* [online]. 1980, **13**(3), 355-359 [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: doi:ball on ring of balls test
- [58] GODFREY, D.J. a S. JOHN. Disc flexure tests for the evaluation of ceramic strength. *Ceramic materials and components for engines*. 1986, (), 657-665.
- [59] BÖRGER, Andreas, Peter SUPANCIC a Robert DANZER. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2002, **22**(9-10), 1425-1436 [cit. 2021-03-03]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(01)00458-7

- [60] DANZER, Robert, Peter SUPANCIC a Walter HARRER. *Biaxial Tensile Strength Test for Brittle Rectangular Plates.* , 1054-1060. Dostupné z: doi:10.2109/jcersj.114.1054
- [61] HARRER, W., R. MORRELL a R. DANZER. Fractography of biaxial tested Si₃N₄-specimens. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2014, **34**(14), 3283-3289 [cit. 2021-03-03]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.038
- [62] HARRER, Walter, Robert DANZER, Peter SUPANCIC a Tanja LUBE. Influence of the Sample Size on the Results of B3B-Tests. *Key Engineering Materials* [online]. 2009, **409**(), 176-184 [cit. 2021-03-04]. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.409.176
- [63] BÖRGER, Andreas, Peter SUPANCIC a Robert DANZER. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2004, **24**(10-11), 2917-2928 [cit. 2021-03-04]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.035
- [64] BÖRGER, A., M. DAMANI, R. DANZER, T. LUBE, P. SUPANCIC a R. BINDER. *Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung der Bruch-festigkeit von spröden Werkstoffen.* Patent No. AT 411714B. Uděleno (2004).
- [65] HARRER, Walter, Robert DANZER, Peter SUPANCIC a Tanja LUBE. *The Ball on Three Balls Test: Strength Testing of Specimens of Different Sizes and Geometries.* Leoben, Austria, 2007. ISBN 3-87264-022-4. Dissertation. Institut für Struktur- und Funktionskeramik, Montanuniversität Leoben.
- [66] MÁLEK, Michal. *Spolehlivostní analýza keramické hlavičky totální kyčelní endoprotézy* [online]. Brno, 2010 [cit. 2021-03-06]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/16477>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav mechaniky těles, mechatroniky a biomechaniky. Vedoucí práce Vladimír Fuis.
- [67] MASINI, Alessia, Thomas STROHBACH, Filip ŠIŠKA, Zdeněk CHLUP a Ivo DLOUHÝ. Electrolyte-Supported Fuel Cell: Co-Sintering Effects of Layer Deposition on Biaxial Strength. *Materials* [online]. 2019, **12**(2), 4 [cit. 2021-03-16]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12020306
- [68] BERA, Oskar, Martin TRUNEC a M. MENON. Optimization of Fine Alumina Gelcasting Using In Situ Dynamic Rheology. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2012, **95**(9), 2849-2856 [cit. 2021-05-03]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05293.x
- [69] LIU, Zheng, Weijie JI, Lin DONG a Yi CHEN. Effect of Supported Na⁺Ions on the Texture Properties of ZrO₂. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1998, **138**(1), 41-46 [cit. 2021-05-04]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1006/jssc.1998.7752
- [70] MATSUI, Koji, Nobukatsu OHMICHII, Michiharu OHGAI, Hidehiro YOSHIDA a Yuichi IKUHARA. Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal. *Journal of the Ceramic Society of Japan* [online]. 2006, **114**(1327), 230-237 [cit. 2021-05-04]. ISSN 0914-5400. Dostupné z: doi:10.2109/jcersj.114.230

8 Seznam obrázků

- Obr.1 Průběh transformačního zhouževnatění ZrO_2
Obr.2 Oxid hlinitý disperzně zhouževnatěný oxidem zirkoničitým
Obr.3 Hořčíkem částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý (Mg-PSZ)
Obr.4 Yttriem stabilizované tetragonální zirkonické polykrystaly (Y-TZP)
Obr.5 Závislost velikosti zrn na pevnosti v ohybu pro yttriem stabilizovaný ZrO_2
Obr.6 Závislost velikosti zrn na houževnatosti pro yttriem stabilizovaný ZrO_2
Obr.7 Závislost koncentrace stabilizačního oxidu na pevnost v ohybu pro yttriem stabilizovaný ZrO_2
Obr.8 Závislost koncentrace stabilizačního oxidu na houževnatosti pro yttriem stabilizovaný ZrO_2
Obr.9 Schéma procesu tape casting
Obr.10 Sloupnutí zgelované pásy z licí podložky
Obr.11 Schéma efektů spojených s disipační energií při růstu trhliny v keramické a kovové matici
Obr.12 Schéma trhlin vznikajících v okolí Vickersova vtisku
Obr.13 Konvenční metody zkoušení lomové houževnatosti u keramik
Obr.14 Uspořádání ohybové zkoušky (a) tříbodovým ohybem, (b) čtyřbodovým ohybem
Obr.15 (a) Schéma B3B testu, (b) konfigurace kuliček při testu
Obr.16 Snímek prášků (transmisní elektronový mikroskop, Titan Themis 60-300 cubed, FEI, Česká republika) a) 3Y- ZrO_2 , b) 2Y- ZrO_2
Obr.17 Aparatura pro odvzdušnění suspenze
Obr.18 Tape caster pro odlévání keramických folií
Obr.19 Schéma konfigurace kuliček při B3B testu
Obr.20 Zkušební sestava použitá pro měření biaxiální pevnosti v ohybu pomocí B3B testu
Obr.21 Distribuce velikosti částic v keramických suspenzích po mletí
Obr.22 Vliv rozdílného množství disperzantu Na-PAA na viskozitu suspenze 3Y- ZrO_2 s objemovým plněním 31 %
Obr.23 Vliv rozdílného množství disperzantu PC 75 na viskozitu suspenze 3Y- ZrO_2 a 2Y- ZrO_2 s objemovým plněním 31 %
Obr.24 Časová závislost komplexní viskozity během polymerace ZrO_2 suspenzí
Obr.25 Průběhové křivky mletých ZrO_2 suspenzí s objemovým plněním 31 %. Šedě je zvýrazněna oblast smykových rychlostí použitých při odlévání pásy.
Obr.26 Zvlnění pásy po vysušení
Obr.27 Distribuce velikosti pórů po žíhání na 900 °C
Obr.28 Mikrostruktura vzorku 3Y-Na-PAA slinutého při (a) 1450 °C, (b) 1550 °C
Obr.29 Mikrostruktura vzorku 3Y-PC 75+extra epoxy slinutého při (a) 1450 °C, (b) 1550 °C
Obr.30 Mikrostruktura vzorku 2Y-PC 75+extra epoxy slinutého při (a) 1450 °C, (b) 1500 °C
Obr.31 Rentgenová difrakční analýza 3Y- ZrO_2 pásek slinutých na 1450 °C a 1550 °C
Obr.32 Rentgenová difrakční analýza 2Y- ZrO_2 pásek slinutých na 1400 °C, 1450 °C a 1500 °C
Obr.33 Weibullový grafy biaxiální pevnosti
Obr.34 Lomová houževnatost vzorků 3Y-Na-PAA a 3Y-PC 75 slinovaných na 1450 °C. Průměrná hodnota lomové houževnatosti vyznačena černou úsečkou.
Obr.35 Zkouška pevnosti v ohybu na ZrO_2 pásce s tloušťkou 75 μm a rozpětím podpor 50 mm, (a) před zatížením (b) maximální průhyb
Obr.36 Zkouška pevnosti v ohybu na ZrO_2 pásce s tloušťkou 75 μm a rozpětím podpor 30 mm, (a) před zatížením (b) maximální průhyb

9 Seznam tabulek

Tab.1	Fázové transformace ZrO_2
Tab.2	Druhy transformačně zhouževnatěné ZrO_2 keramiky
Tab.3	Složení 3Y suspenzí použitých pro přípravu fólií na měření mechanických vlastností
Tab.4	Složení 2Y suspenzí použitých pro přípravu fólií na měření mechanických vlastností
Tab.5	Režimy žíhání a slinování keramických fólií
Tab.6	Parametry polymeračního procesu odvozené z Hillovy rovnice
Tab.7	Relativní hustoty vzorků pro objemové plnění (31 %)
Tab.8	Relativní hustoty pro 2Y-PC75 + extra epoxy 1450 °C s rozdílným objemovým plněním
Tab.9	Biaxiální pevnosti ZrO_2 fólií a průměrná velikost zrn

10 Seznam použitých zkratk

Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
B3B	Ball on three balls test
CaO	Oxid vápenatý
CeO ₂	Oxid ceričitý
Ce-TZP	Cerem stabilizované tetragonální zirkonické polykrystaly
CZ	Kubický oxid zirkoničitý (Cubic zirconia)
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
DPTA	Dipropylenetriamin
EGDGE	Ethylenglycol diglycidyl ether
FEM	Metoda konečných prvků
FSZ	Plně stabilizovaný oxid zirkoničitý (fully stabilized zirconia)
HCl	Kyselina chlorovodíková
k→t	Transformace kubické fáze na tetragonální fázi
LDT	Hydrotermální stárnutí
Mg-PSZ	Magnéziem částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý
MgO	Oxid hořečnatý
MLC	Vícevrstvé keramické obaly
MLCC	Vícevrstvé keramické kondenzátory
Na-PAA	Polyakrylát sodný (disperzant)
PCZ	Částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý (partially stabilized zirconia)
PC75	Dolapix PC75 (disperzant)
PEGDGE	Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether
RTG	Rentgenová difrakční analýza
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
SEVNB	Metoda měření lomové houževnatosti na vzorku s V-vrubem
SZ	Stabilizovaný oxid zirkoničitý (stabilized zirconia)
t→m	Transformace tetragonální fáze na monoklinickou fázi
TC	Tape casting
TZP	Tetragonální zirkonické polykrystaly (tetragonal zirconia polycrystal)
Y ₂ O ₃	Oxid yttritý
Y-TZP	Yttriem stabilizované tetragonální zirkonické polykrystaly
ZrO ₂	Oxid zirkoničitý
ZTA	Oxid hlinitý zhouževnatěný oxid zirkoničitým (zirconia toughened alumina)
ZTM	Mullit zhouževnatěný oxid zirkoničitým (zirconia toughened mullite)